

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-254386

(43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.Cl.

B41J 2/045

B41J 2/055

B41J 2/16

(21)Application number : 08-081751

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 03.04.1996

(72)Inventor : SHIMADA KATSUTO  
HASEGAWA KAZUMASA

(30)Priority

Priority number : 07 77634  
08 7217Priority date : 03.04.1995  
19.01.1996

Priority country : JP

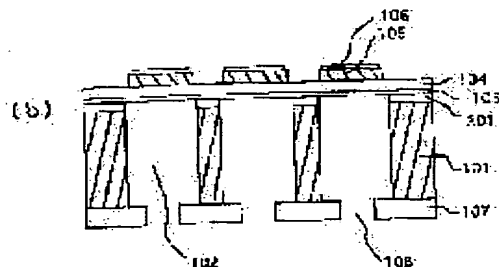
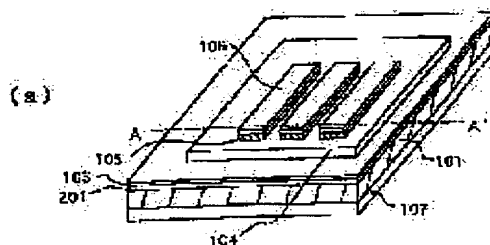
JP

## (54) INK JET RECORDING PRINTING HEAD AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording printing head capable of supporting piezoelectric elements high in piezoelectric properties and capable of realizing the enhancement of the durability and yield of nozzles.

SOLUTION: A piezoelectric element consisting of upper electrodes 106, piezoelectric films 105 and a lower electrode 104 is formed on the zirconium oxide film 103 directly coming into contact with a silicon substrate 101 to be supported thereon. The monoclinic zirconium oxide film 103 is formed to be heat-treated at crystal phase transition temp. or higher or a metal zirconium film with specific thickness and a piezoelectric element precursor film are formed to be thermally oxidized in an oxygen-containing atmosphere.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3582550

[Date of registration] 06.08.2004  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-06676  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 01.04.2004  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The printer head for ink jet record containing the single crystal silicon substrate which has a breakthrough, the zirconium dioxide film which contacts a silicon substrate front face directly, or contacts the oxidization silicon layer of the silicon substrate front face directly so that one opening of the breakthrough of the silicon substrate may be covered, the lower electrode on the zirconium dioxide film, the piezo electric crystal film on the lower electrode, and the up electrode on the piezo electric crystal film.

[Claim 2] The printer head for ink jet record according to claim 1 whose crystal structure of said zirconium dioxide film is monoclinic system in ordinary temperature.

[Claim 3] The printer head for ink jet record according to claim 2 with the thickness of said zirconium dioxide film thicker than the thickness of said lower electrode.

[Claim 4] The printer head for ink jet record according to claim 2 or 3 whose diameter of average crystal grain of said zirconium dioxide film is 500-3000A.

[Claim 5] The printer head for ink jet record according to claim 1 whose thickness of said zirconium dioxide film is 100-600A.

[Claim 6] The printer head for ink jet record according to claim 5 whose thickness of said piezo electric crystal film is 0.5-5 micrometers.

[Claim 7] The printer head for ink jet record given in any 1 term of claims 1-6 said whose piezo electric crystal film is the PZT (PZT) film.

[Claim 8] said piezo electric crystal film -- the 3rd component -- more than 5 mol % -- the printer head for ink jet record according to claim 7 which is included 3 component system PZT (PZT) film.

[Claim 9] The printer head for ink jet record given in any 1 term of claims 1-8 which said lower electrode becomes from the ingredient which uses either platinum or palladium as a principal component.

[Claim 10] The printer head for ink jet record given in any 1 term of claims 1-9 which contain an adhesion layer further between said zirconium dioxide film and said lower electrodes.

[Claim 11] The printer head for ink jet record according to claim 10 which said adhesion layer becomes from a gold oxide group.

[Claim 12] The printer head for ink jet record according to claim 11 said whose gold oxide groups are titanium oxide, tantalum oxide, an aluminum oxide, tin oxide, a lead-oxide tantalum, oxidization iridium, or those mixture.

[Claim 13] The printer head for ink jet record given in any 1 term of claims 1-12 in which said lower electrode, said piezo electric crystal film, and said up electrode are formed by the thin film forming method.

[Claim 14] The single crystal silicon substrate which has a breakthrough, and the zirconium dioxide film which contacts directly on a silicon substrate or contacts directly on the oxidization silicon layer of the silicon substrate front face so that one opening of the breakthrough may be covered, The lower electrode on the zirconium dioxide film, and the piezo electric crystal film on the lower electrode, It is the manufacture approach of the printer head for ink jet record containing the up electrode on the piezo electric crystal film. The stress in which a load is

carried out to said single crystal silicon substrate by the difference with the volume change of the volume change of the single crystal silicon substrate accompanying the temperature change from the elevated temperature in a production process to ordinary temperature, a lower electrode, and the piezo electric crystal film The manufacture approach of the printer head for ink jet record characterized by decreasing by the cubical expansion by crystal phase transition of said zirconium dioxide film, or the cubical expansion by the oxidization to a zirconium dioxide from a zirconium.

[Claim 15] The single crystal silicon substrate which has a breakthrough, and the zirconium dioxide film of the monoclinic system which contacts directly on a silicon substrate or contacts directly on the oxidization silicon layer of the silicon substrate front face so that one opening of the breakthrough may be covered, The lower electrode on the zirconium dioxide film, and the piezo electric crystal film on the lower electrode, It is the manufacture approach of the printer head for ink jet record containing the up electrode on the piezo electric crystal film. The manufacture approach of the printer head for ink jet record characterized by including the process heat-treated at temperature higher than the temperature which the crystal structure of the zirconium dioxide film transfers to tetragonal system from monoclinic system after formation of said zirconium dioxide film.

[Claim 16] The single crystal silicon substrate which has a breakthrough, and the zirconium dioxide film of the monoclinic system which contacts directly on a silicon substrate or contacts directly on the oxidization silicon layer of the silicon substrate front face so that one opening of the breakthrough may be covered, The lower electrode on the zirconium dioxide film, and the piezo electric crystal film on the lower electrode, The process which is the manufacture approach of the printer head for ink jet record containing the up electrode on the piezo electric crystal film, and forms the metal zirconium film, In the ambient atmosphere containing oxygen The manufacture approach of the printer head for ink jet record characterized by including the process which heat-treats at temperature higher than the temperature which the crystal structure of said zirconium dioxide film transfers to tetragonal system from monoclinic system, and changes said metal zirconium film into said zirconium dioxide film.

[Claim 17] The manufacture approach according to claim 15 or 16 that the aforementioned heat treatment temperature is 1050 degrees C or more.

[Claim 18] The manufacture approach according to claim 17 that the aforementioned heat treatment temperature is 1150 degrees C or more.

[Claim 19] The manufacture approach given in any 1 term of claims 15-18 which include further the process which forms the PZT (PZT) piezo electric crystal precursor film on said lower electrode, and the process which heat-treats at the temperature of 650 degrees C or more in the ambient atmosphere containing oxygen, and changes said PZT (PZT) piezo electric crystal precursor film into the PZT (PZT) piezo electric crystal film.

[Claim 20] The single crystal silicon substrate which has a breakthrough, and the zirconium dioxide film of 100-600Å of thickness which contacts directly on a silicon substrate or contacts directly on the oxidization silicon layer of the silicon substrate front face so that one opening of the breakthrough may be covered, The lower electrode on the zirconium dioxide film, and the piezo electric crystal film on the lower electrode, The process which is the manufacture approach of the printer head for ink jet record containing the up electrode on the piezo electric crystal film, and forms the metal zirconium film directly on a single crystal silicon substrate on the oxidization silicon layer of its direct or silicon substrate front face, The process which forms a lower electrode on the metal zirconium film, and the process which forms the PZT (PZT) piezo electric crystal precursor film by the thin film forming method on the lower electrode, The substrate with which the PZT (PZT) piezo electric crystal precursor film was formed At the same time it heat-treats in the ambient atmosphere containing oxygen and changes said PZT (PZT) piezo electric crystal precursor into the crystalline PZT (PZT) piezo electric crystal The manufacture approach of the printer head for ink jet record characterized by including the process which changes said metal zirconium film into the zirconium dioxide film.

[Claim 21] The manufacture approach according to claim 20 of carrying out the process which forms the metal membrane for adhesion layers on the metal zirconium film after the process

which forms the metal zirconium film, and carrying out the process which forms a lower electrode on the metal membrane continuously.

[Claim 22] The manufacture approach according to claim 21 that the metal membranes for adhesion layers are titanium, a tantalum, aluminum, tin, the film that consist of iridium, or those mixture film.

[Claim 23] The manufacture approach given in any 1 term of claims 20-22 whose heat treatment temperature is 650-850 degrees C.

[Claim 24] The actuator containing the single crystal silicon substrate which has a breakthrough, the zirconium dioxide film which contacts a silicon substrate front face directly, or contacts the oxidization silicon layer of the silicon substrate front face directly so that one opening of the breakthrough of the silicon substrate may be covered, the lower electrode on the zirconium dioxide film, the piezo electric crystal film on the lower electrode, and the up electrode on the piezo electric crystal film.

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the printer head for ink jet record, or its manufacture approach. The head by this invention can be arranged and used for an ink jet recording device.

[0002] A means to pressurize the ink interior of a room, using a piezo electric crystal component as a means to give regurgitation energy to the ink contained by the ink interior of a room of the printer head for ink jet record, or a means to heat the ink of the ink interior of a room using a heater is common. This invention relates to the printer head for ink jet record which has among this a means to pressurize the ink interior of a room using a piezo electric crystal component.

[0003]

[Description of the Prior Art] As a conventional technique of using a zirconium dioxide for piezo-electricity / electrostriction membrane type component, the thinning of some zirconium dioxide substrates as a ceramic substrate is carried out to JP,6-204580,A, and the piezo-electricity / electrostriction membrane type component which is the film forming method and formed piezo-electricity / electrostriction actuation section in the upper part are indicated, for example. the zirconium dioxide which is the substrate of this component contains at least one compound in yttrium oxide, cerium oxide, a magnesium oxide, or a calcium oxide -- a crystal phase -- full stabilization -- or partial stabilization was carried out. Moreover, in order to use a ceramic substrate, the dimension and thickness of a thin-walled part were comparatively big.

[0004] The printer head for ink jet record which has the laminated structure of the metal filter layer which becomes a U.S. Pat. No. 5,265,315 description from platinum (Pt) or nickel (nickel) at the thin-walled part on a single crystal silicon substrate, the aluminum oxide film, a lower electrode, the two-component system PZT (PZT) film, and an up electrode as a conventional technique using single crystal silicon as a substrate, for example is indicated. With this printer head for ink jet record, since the two-component system PZT was used, heat treatment temperature was 600 degrees C - about 650 degrees C.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the printer head for ink jet record by said conventional technique, a technical problem as shown below occurs, for example.

[0006] The ceramic substrate is used with piezo-electricity / electrostriction membrane type component given [ said ] in JP,6-204580,A. When forming the printer head for ink jet record using this piezo-electricity / electrostriction membrane type component, it was difficult to make small the dimension and thickness of the thin-walled part formed from a ceramic substrate. In fact, in a component given [ said ] in a open official report, the dimension of a thin-walled part is 10 micrometers in 0.8mmx3mm and thickness. The dimension of this thin-walled part turns into an ink room dimension of the printer head for ink jet record as it is. In order to carry out densification of the nozzle of the printer head for ink jet record to 180dpi extent and to perform ink injection actuation, it is required to make the dimension of a thin-walled part into 0.1mmx4mm and the thickness of about 1 micrometer. Therefore, such detailed structure cannot be formed from a component given [ said ] in a open official report. Furthermore, since the

ceramic substrate is expensive, it will become expensive if the printer head for ink jet record is manufactured from a component given [ said ] in an open official report.

[0007] Moreover, with the printer head for ink jet record given in said U.S. Pat. No. 5,265,315 description, the piezo electric crystal film consisted of the two-component system PZT, and since the piezo-electric property was not enough, the product which has a satisfactory ink injection property was not able to be obtained. In order to raise such a piezo-electric property further, it is desirable to use 3 component system PZT which contained more than 5 mol % for the 3rd component, but in order for a piezo electric crystal thin film to realize a property comparable as PZT of the bulk ceramics, the burning temperature of PZT must be raised to 800 degrees C or more. However, with the configuration indicated by said United States Patent specification, if elevated-temperature heat treatment is performed, a crack will arise in the diaphragm section.

[0008] this invention person can make the dimension and thickness of a thin-walled part small for the purpose of solving the aforementioned technical problem, and is cheap. And the result wholeheartedly studied in order to develop the printer head for ink jet record excellent in the endurance which a crack does not produce in the diaphragm section etc., even when high temperature processing is carried out using 3 component system PZT, In case the printer head for ink jet record is manufactured using a single crystal silicon substrate, by preparing the zirconium dioxide film or the metal zirconium film between a single crystal silicon substrate and a lower electrode In heat treatment carried out by the production process of said head, from an elevated temperature, are in ordinary temperature and/or the stress in which a load is carried out to said single crystal silicon substrate by the difference in in the volume change of a single crystal silicon substrate and the volume change of a lower electrode (and piezo electric crystal film) accompanying the temperature change to an elevated temperature [ ordinary temperature ] It found out that it could decrease by the cubical expansion by crystal phase transition of said zirconium dioxide film, or the cubical expansion by the oxidation to a zirconium dioxide from a zirconium. And also in itself [ structure ], it is new, and the printer head for ink jet record obtained in this way was good, the adhesion with the zirconium dioxide film, a single crystal silicon substrate, and a lower electrode could support the piezo electric crystal film which has a piezo-electric high property, and its head actuation endurance also improved.

[0009] This invention is based on such knowledge.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the printer head for ink jet record containing the single crystal silicon substrate which has a breakthrough, the zirconium dioxide film which contacts a silicon substrate front face directly, or contacts the oxidization silicon layer of the silicon substrate front face directly so that one opening of the breakthrough of the silicon substrate may be covered, the lower electrode on the zirconium dioxide film, the piezo electric crystal film on the lower electrode, and the up electrode on the piezo electric crystal film.

[0011] Moreover, the single crystal silicon substrate with which this invention has a breakthrough and zirconium dioxide film which contacts directly on a silicon substrate or contacts directly on the oxidization silicon layer of the silicon substrate front face so that one opening of the breakthrough may be covered, The lower electrode on the zirconium dioxide film, and the piezo electric crystal film on the lower electrode, It is the manufacture approach of the printer head for ink jet record containing the up electrode on the piezo electric crystal film. The stress in which a load is carried out to said single crystal silicon substrate by the difference with the volume change of the volume change of the single crystal silicon substrate accompanying the temperature change from the elevated temperature in a production process to ordinary temperature, a lower electrode, and the piezo electric crystal film It is related also with the manufacture approach of the printer head for ink jet record characterized by decreasing by the cubical expansion by crystal phase transition of said zirconium dioxide film, or the cubical expansion by the oxidation to a zirconium dioxide from a zirconium.

[0012]

[Embodiment of the Invention] or it uses the cubical expansion by the crystal phase transition of

the zirconium dioxide film established between (1) single-crystal silicon substrate and the lower electrode in the manufacture approach of the printer head for ink jet record by this invention — (2) — the cubical expansion by the oxidation to a zirconium dioxide from the zirconium of the metal zirconium film similarly prepared between the single crystal silicon substrate and the lower electrode can be used. [ and/or, ]

[0013] First, how to use the cubical expansion by crystal phase transition of the above (1) is accompanied and explained to an accompanying drawing.

[0014] Drawing 1 shows typically one embodiment of the printer head for ink jet record by this invention, drawing 1 (a) is the outline perspective view of the printer head for ink jet record of this invention, and drawing 1 (b) is the A-A' line cross-section enlarged drawing of drawing 1 (a).

[0015] The printer head for ink jet record of this invention shown in drawing 1 single crystal silicon substrate 101; which has two or more ink rooms 102 — zirconium dioxide film 103; which formed the base of the ink room 102 and was formed on the single crystal silicon substrate 101 — with the lower electrode 104 formed on said zirconium dioxide film 103 The nozzle plate 107 which forms piezo electric crystal component; and the nozzle 108 which consist of piezo electric crystal film 105 formed on said lower electrode 104 and an up electrode 106 formed on said piezo electric crystal film 105 is joined, and it is constituted.

[0016] The ink room 102 and the nozzle 108 are arranged in the same pitch.

[0017] If actuation of this printer head for ink jet record is explained briefly, the volume of the ink room 102 can be decreased and the ink which it is full of in the ink room 102 can be made to inject from a nozzle 108 by impressing an electrical potential difference between the lower electrode 104 and the up electrode 106, and making the piezo electric crystal component which consists of the lower electrode 104, piezo electric crystal film 105, and an up electrode 106, and the zirconium dioxide film 103 transform.

[0018] Drawing 2 is the sectional view showing the typical method of manufacturing the printer head for ink jet record of this invention in order of a process [(a) – (c)] using the cubical expansion by the aforementioned crystal phase transition as a production process until it forms a piezo electric crystal component and the ink room 102 in the single crystal silicon substrate 101. In addition, in this sectional view, a direction vertical to space turns into the depth direction of an ink room.

[0019] First, wet thermal oxidation of the single crystal silicon substrate 101 which has field bearing (110) is carried out at 1000–1200 degrees C, and the silicon dioxide film 201,202 is simultaneously formed in both sides of a substrate 101. The silicon dioxide film can also be formed by CVD (chemical-vapor-deposition method). Although especially the thickness of the silicon dioxide film 201,202 is not limited, it is 2000–10000Å preferably. In addition, when over etching is taken into consideration, as for the silicon dioxide film 201 which acts as an etching halt layer, it is desirable to have the thickness of 2000Å or more. Moreover, although the desirable thickness of the silicon dioxide film 202 which acts as an etching mask changes with the thickness of a silicon substrate, it is desirable that it is 6000–10000Å. In addition, after removing the silicon dioxide film 201 which formed the after-mentioned zirconium dioxide film 103 directly, or was once formed on the single crystal silicon substrate 101 by etching etc., without oxidizing the single crystal silicon substrate 101, the after-mentioned zirconium dioxide film 103 can also be directly formed on the single crystal silicon substrate 101.

[0020] Next, a photoresist is formed in the silicon dioxide film 202, opening is prepared, patterning of the silicon dioxide film 202 is carried out with an etching reagent (for example, water solution of fluoric acid and ammonium fluoride), and opening 203 is formed. Here, it is [0021] of the single crystal silicon substrate 101 in the depth direction of opening 203, i.e., a direction vertical to space.

[External Character 1]

< 1 1 2 >又は< 1 1 2 >

<EMI ID=000003 HE=005 WI=037 LX=0415 LY=1300> [0022] It arranges so that it may become a direction. After exfoliating a photoresist, the zirconium dioxide film 103 is formed in the silicon dioxide film 201 side by the thin film forming method. although especially the thickness of the

zirconium dioxide film 103 is not limited — desirable — It is 0.1–2 micrometers. In addition, the upper limit of the thickness of the zirconium dioxide film 103 is decided by the upper limit of the residual stress after heat treatment immediately after zirconium dioxide film 103 formation, and the minimum is decided by the upper limit of the residual stress after heat treatment of the piezo electric crystal film.

[0023] In addition, although it will not be limited especially if the “thin film forming method” is the thin film forming method currently generally used to manufacture of electronics devices, such as a printer head for ink jet record, in this description, specifically, a sputter, a sol gel process, a CVD method, vacuum deposition, and a hydrothermal method can be mentioned.

[0024] As for the aforementioned zirconium dioxide film 103, it is desirable to form by the RF-sputtering method using the sintered compact sputtering target of a zirconium dioxide. Then, the ambient atmosphere (especially inside of air) containing oxygen performs heat treatment of for [ 30 minutes ] – 2 hours at 1050–1200 degrees C. If the curvature of the substrate which supported the zirconium dioxide film with the room temperature is measured and residual stress is calculated, a single crystal silicon substrate will receive an about two  $0.5 - 3 \times 10^{-8}$  N/m small tensile stress from the zirconium dioxide film.

[0025] In order to form the zirconium dioxide film, the metal zirconium target other than the sputter which uses a zirconium dioxide sintered compact target can be used, a sputter can be carried out in an oxygen ambient atmosphere, the zirconium dioxide film can also be formed, and the zirconium dioxide film can also be further formed with a sol gel process or a CVD method.

[0026] The zirconium dioxide film 103 is not contained substantially, but constitutes a stabilizing agent from an unstable zirconium dioxide, and it is made for the crystal structure in a room temperature to serve as monoclinic system here. A zirconium dioxide will be stabilized, if it dissolves and a stabilizing agent, for example, a magnesium oxide, a calcium oxide, yttrium oxide, or cerium oxide is included in the amount beyond 1 mol %. By this invention approach of using the cubical expansion by the aforementioned crystal phase transition, the so-called stabilization or a partial stabilization zirconium dioxide is not used, but the so-called a stable-ized zirconium dioxide (zirconia) is used.

[0027] Next, the laminating of the lower electrode 104 and the piezo electric crystal film 105 is carried out by the thin film forming method on the zirconium dioxide film 103. In this way, the cross section of the layered product obtained is shown in drawing 2 (a).

[0028] The lower electrode 104 is deficient in reactivity to the heat treatment temperature of the piezo electric crystal (for example, PZT) which will not be limited especially if it is the ingredient currently generally used as an electrode, especially a lower electrode in manufacture of electronics devices, such as a printer head for ink jet record, but is formed on a lower electrode, it is desirable that it is a stable refractory metal, and, specifically, it is desirable to consist of an ingredient which uses either platinum or palladium as a principal component. Here, it means that the content of platinum or palladium is 80 % of the weight or more preferably 50% of the weight or more with “it considers as a principal component.” Although especially the thickness of a lower electrode is not limited, it is 1000–10000Å preferably. It is desirable that it is 1000Å or more from a viewpoint of wiring resistance, and since the thickness of a lower electrode may require stress too much when 10000Å is exceeded, it is not desirable.

[0029] Although not shown in drawing 2, it is desirable to form the metal membranes which consist of titanium, a tantalum, aluminum, tin, or iridium as an object for adhesion layers, or those mixture film by the thin film forming method between the zirconium dioxide film 103 and the lower electrode 104, and to raise the adhesion of the zirconium dioxide film 103 and the lower electrode 104 by the case. Although especially the thickness of the metal membrane for adhesion layers is not limited, it is 50–1000Å preferably.

[0030] The titanium film for adhesion layers and the platinum layer as a lower electrode 104 can form two-layer continuously by the DC-sputtering method.

[0031] Furthermore, the laminating of the piezo electric crystal film 105 is carried out on the lower electrode 104. According to the thin film forming method which formed the precursor film by the various thin film forming methods, then was used first, crystallization temperature and the processing time can be chosen suitably, it can heat-treat and crystallize, and the piezo electric

crystal film can change a precursor into a piezo electric crystal.

[0032] For example, when the precursor film is formed by the spatter, various kinds of heat treatments are carried out according to the presentation of the precursor film etc. For example, the rapid heating method mainly using the lamp annealer (for example, at 500–700 degrees C with the 1st heat treatment for crystallization for 1 – 5 minutes) The 2nd heat treatment for the improvement in a property for 1 – 5 minutes should put together at 650–900 degrees C. Or the heat-treating method by the diffusion furnace usually used for manufacture of a semi-conductor which is not especially rapid (for example, with the 1st heat treatment for crystallization of 500–700-degree C 10 minutes – 3 hours) A precursor is convertible for a piezo electric crystal with the combination of the 2nd heat treatment for the improvement in a property of 650–900-degree C 10 minutes – 3 hours.

[0033] Although heat treatment conditions are changed with the raw material presentation of a sol when the precursor film is formed with a sol gel process, generally the rapid heating method (for example, the 1st heat treatment for the seed crystal generation for 1 – 5 minutes and the 2nd heat treatment for the crystal growth for 1 – 5 minutes and the improvement in a property at 650–950 degrees C should put together at 500–700 degrees C) using a lamp annealer can be used. In addition, in the case of a hydrothermal method, the piezo electric crystal film is obtained at the time of film formation.

[0034] Although especially the piezo electric crystal that can be used is not limited, in that the piezo electric crystal which has high piezoelectric one is obtained 3 component system PZT (PZT) — desirable — general formula  $(1)-b1+x[(Zr) a(Ti) b(BdB'e)c] O3+x$  [ for example, ] (B and B' among a formula) The combination of a divalent metallic ion and pentavalent metal ion, the combination of a divalent metallic ion and hexavalent metal ion, Or it is the combination of a trivalent metallic ion and pentavalent metal ion, and x, and a, b, c, d and e are following relation:  $0 < x \leq 0.3$ ,  $0.25 \leq a \leq 0.55$ ,  $0.35 \leq b \leq 0.55$ , and  $0.05 \leq c \leq 0.04$ . In the case of the combination of a divalent metallic ion and pentavalent metal ion, B and B' [ whether it is  $0.31 < d < 0.35$   $0.63 < e < 0.7$ , and  $0.94 < d+e < 1.05$  and ] B and B' Or the combination of a trivalent metallic ion and pentavalent metal ion, or — the case of the combination of a divalent metallic ion and hexavalent metal ion —  $0.47 < d < 0.53$  and  $0.47 < e < 0.53$  and  $0.94 < d+e < 1.06$  — it is — 3 component system PZT (PZT) expressed is desirable. In the aforementioned general formula (1) divalent metallic ion B They are magnesium (Mg), cobalt (Co), zinc (Zn), cadmium (Cd), manganese (Mn), or nickel (nickel). For example, trivalent metallic ion B For example, an yttrium (Y), iron (Fe), a scandium (Sc), They are an ytterbium (Yb), a lutetium (Lu), an indium (In), or chromium (Cr). Pentavalent metal ion B' For example, it is niobium (Nb), a tantalum (Ta), or antimony (Sb), and hexavalent metal ion B' is a tungsten (W) or a tellurium (Te). Furthermore, in order to raise the ink injection property of the printer head for ink jet record, more than 5 mol % and more desirable 3 component system PZT with high 5–40 mol % implication and piezo-electric distortion constant are preferably used for B and B' in the 3rd component (1), i.e., said general formula. the 3rd component mentioned above — more than 5 mol % — in the case of included 3 component system PZT, the piezo electric crystal which has piezoelectric [ higher ] is obtained by making heat treatment temperature (crystal growth and 1, or the improvement in \*\*\*\* sake) in the inside of the above-mentioned oxygen ambient atmosphere into 700 degrees C – 900 degrees C. Moreover, it is more desirable if it is 800 degrees C or more.

[0035] Although especially the thickness of the piezo electric crystal film 105 is not limited, it is 0.5–5 micrometers preferably. In addition, when the metal membrane is formed as an object for adhesion layers between the zirconium dioxide film 103 and the lower electrode 104, said metal also oxidizes simultaneously in the case of heat-treatment of a piezo electric crystal precursor.

[0036] Next, after carrying out the piezo electric crystal film 105 with the etching reagent (for example, hoe fluoric acid water solution) and carrying out pattern etching of the lower electrode 104 with an etching reagent (for example, aqua-regia water solution), the up electrode 106 is formed by the thin film forming method on the piezo electric crystal film 105.

[0037] Although the up electrode 106 will not be limited especially if it is an ingredient currently generally used as an electrode, especially an up electrode in manufacture of electronics devices, such as a printer head for ink jet record, specifically, consisting of gold, platinum, or aluminum is

desirable. Although especially the thickness of an up electrode is not limited, it is 500-5000Å preferably.

[0038] Although not shown in drawing 2, it is desirable to form for example, a titanium layer by the thin film forming method as an object for adhesion layers between the piezo electric crystal film 105 and the up electrode 106, and to raise the adhesion of the piezo electric crystal film 105 and the up electrode 106 by the case. Although especially the thickness of the metal membrane for adhesion layers is not limited, it is 50-300Å preferably. Since after up electrode formation does not need high temperature processing but sufficient adhesion force is acquired, it is not necessary to oxidize said especially titanium layer.

[0039] The metal membrane for adhesion layers and the up electrode 106 are formed in order by the sputtering method, and pattern etching is continuously carried out with an etching reagent (for example, water solution containing iodine and potassium iodide). After forming the up electrode 106 on the piezo electric crystal film 105, the structure of the layered product obtained by carrying out pattern etching is shown in drawing 2 (b). Moreover, the same layered product can be obtained also by the ion milling method using inert gas.

[0040] Then, as shown in drawing 2 (c), after forming the photosensitive monomer layer for for example, polyimide formation in the thickness of 0.3-5 micrometers and removing the protective coat on the up electrode 106 by development as a protective coat 204 of the piezo electric crystal film 105, it heat-treats at 300-450 degrees C, and considers as a polyimide layer.

[0041] Next, using the fixture which an etching reagent cannot be contacted [ fixture ] but can contact only the field by the side of the silicon substrate of an opposite hand to an etching reagent, the field by the side of the piezo electric crystal component in which the protective coat 204 was formed is immersed in a 70-90-degree C anisotropy etching reagent (for example, 10 - 40% potassium-hydroxide water solution), performs anisotropic etching of the single crystal silicon substrate 101 from the opening 203 of the silicon dioxide film 202, and forms the ink room 102. At this time, field bearing of the single crystal silicon substrate 101 is (110), and the depth direction of opening 203 is [0042] further.

[External Character 2]

$\langle 1 \bar{1} 2 \rangle$ 又は $\langle \bar{1} 1 2 \rangle$

[0043] Since it arranges so that it may become a direction, the field of the side attachment wall which forms the side of the depth direction of the ink room 102 can be made into a field (111).

[0044] Since the ratio of the etch rate of the field (110) of single crystal silicon and a field (111) becomes about 300:1 and the slot of the depth with a thickness [ of the single crystal silicon substrate 101 ] of 250 micrometers can be held down to about side etching 1micrometer when a potassium-hydroxide water solution is used as an anisotropy etching reagent, the ink room 102 can be formed in high degree of accuracy. Then, etching clearance of the outcrop of the silicon dioxide film 202,201 is carried out with an etching reagent (for example, water solution of fluoric acid and ammonium fluoride), fixing the single crystal silicon substrate 101 to said fixture.

[0045] in this etching processing, the zirconium dioxide film 103 is excellent as an etching halt layer of the silicon dioxide film 201 at the time of ink room 102 formation, compared with the case where there is no zirconium dioxide film 103, can be boiled markedly and can improve the manufacture yield.

[0046] Furthermore, rather than the zirconium dioxide stabilized with magnesium oxide or an oxidization yttrium, Young's modulus becomes high and the injection property of an astate-ized zirconium dioxide of ink also improves.

[0047] It is known that a pure zirconium dioxide (zirconia) will change the crystal structure according to a temperature change. That is, by ordinary temperature to about 1000 degrees C temperature requirement, it becomes cubic system from monoclinic system (it is also called hexagonal system) and the temperature beyond it in temperature requirement about 1900 degrees C or less in the temperature requirement below [ tetragonal system and the temperature beyond it to ] about 2700 degrees C (melting point). Therefore, crystal system changes to monoclinic system and tetragonal system before and behind the heat-treatment after

the zirconium dioxide film formation in this invention approach (1050–1200 degrees C), for example, the formation process of an adhesion layer or a lower electrode.

[0048] Moreover, when the zirconium dioxide of tetragonal system carries out heat treatment which makes temperature go up and down by the volume becoming small about 3% on both sides of the transition temperature of monoclinic system/tetragonal system rather than the zirconium dioxide of monoclinic system, in order that a volume change may show a hysteresis to heat treatment temperature, it is already known that distortion will go into a zirconium dioxide crystal. That is, if a heat cycle from which the crystal structure changes to the zirconium dioxide of the bulk ceramics is given, the crack accompanying a volumetric shrinkage occurs and an usable product cannot be obtained. For this reason, with the bulk ceramics, generally, the fully stabilized zirconia which a magnesium oxide, a calcium oxide, yttrium oxide, or cerium oxide is made to dissolve in the one-mol % of amount of % – 30 mols, and has cubic system also at a room temperature is used so that it may always exist as cubic system of a high temperature form.

[0049] However, since the cubical-expansion energy of a zirconium dioxide can be absorbed like this invention when a silicon substrate curves when the thin film-like zirconium dioxide film is formed on a single crystal silicon substrate, generating of the crack of the zirconium dioxide film can be prevented. That is, in case an unstable zirconium dioxide carries out temperature fall cooling from a stable condition thermally [ the tetragonal system of 1000 degrees C or more ], a lifting and the volume expand crystal phase transition to monoclinic system. Therefore, a single crystal silicon substrate receives tensile stress from the zirconium dioxide film. On the other hand, since it is not accompanied by crystal phase transition when fully stabilized zirconia is cooled from an elevated temperature 1000 degrees C or more, a single crystal silicon substrate receives strong compressive stress only depending on coefficient of thermal expansion (coefficient of thermal expansion of fully stabilized zirconia is larger than silicon). In the process which forms a piezo electric crystal thin film, in order to crystallize the piezo electric crystal film and to acquire a piezo-electric high property, heat treatment of 800 degrees C or more is indispensable, but since it is large compared with a single crystal silicon substrate, when the coefficient of thermal expansion of a lower electrode and the piezo electric crystal film uses a fully-stabilized-zirconia layer, it does not use and it cools from an elevated temperature, a single crystal silicon substrate receives strong compressive stress.

[0050] By using the aforementioned principle and making the so-called unstable zirconium dioxide film intervene between a single crystal silicon substrate and a lower electrode, this invention can reduce the residual stress concerning the single crystal silicon substrate after piezo electric crystal component formation, and the zirconium dioxide film moreover formed into a product can be used for it as a diaphragm ingredient.

[0051] Generally, in the production process of the printer head for ink jet record, since various kinds of heat treatments are carried out as mentioned above, stress strong among both is applied according to the difference in the coefficient of thermal expansion of a silicon substrate and the whole (an up electrode, the piezo electric crystal film, and lower electrode diaphragm) membrane structure etc. If a silicon substrate is shaved by etching at the time of ink room formation when the residual stress in the whole membrane structure is large, stress change of the diaphragm section will be large and destruction will occur in the diaphragm section. However, in this invention, since there is little residual stress in the whole membrane structure, the defect by the stress destruction in the diaphragm section (zirconium dioxide film) can be prevented also at the time of ink room formation.

[0052] Furthermore, generally, in the printer head for ink jet record, in order to vibrate the diaphragm section at the time of ink injection, stress change occurs in the diaphragm section. Under the present circumstances, if high residual stress exists in the diaphragm section, that residual stress and stress at the time of ink injection may exceed a membranous breaking stress limitation, and the endurance as a printer head will fall. However, with the printer head for ink jet record of this invention, since there is little aforementioned residual stress, the endurance over displacement actuation of an actuator including the zirconium dioxide film can be improved by leaps and bounds.

[0053] The printer head for ink jet record of this invention As mentioned above, although it can

also manufacture by heat-treating at an elevated temperature (preferably 1050 degrees C or more, more preferably 1150 degrees C or more) from the temperature which the crystal structure of said zirconium dioxide film transfers to tetragonal system from monoclinic system after forming the zirconium dioxide film In the process which forms the metal zirconium film, and the ambient atmosphere containing oxygen so that it may mention later It oxidizes at an elevated temperature (preferably 1050 degrees C or more, more preferably 1150 degrees C or more) from the temperature which the crystal structure of said zirconium dioxide film transfers to tetragonal system from monoclinic system. It can also manufacture by carrying out the process which changes said metal zirconium film into said zirconium dioxide film. Since the zirconium dioxide film is formed of oxidation reaction in the case of the latter, while being able to obtain the precise film with few pinholes, in addition to the cubical expansion by the aforementioned crystal layer transition, in a production process, the cubical expansion from a metal zirconium to a zirconium dioxide can also be used.

[0054] In this way, the printer head for ink jet record by obtained this invention The single crystal silicon substrate which has a breakthrough; so that one opening of the breakthrough of the silicon substrate may be covered Zirconium dioxide film which contacts a silicon substrate front face directly, or contacts the silicon dioxide layer of the silicon substrate front face directly (desirable thickness = 0.1–2 micrometers); by the lower electrode (desirable thickness = 1000–10000A); case on the zirconium dioxide film The adhesion layer between said zirconium dioxide film and said lower electrodes (Desirable thickness = 0–1000A); — piezo electric crystal film [ on said lower electrode ] (desirable thickness = 0.5–5 micrometers); — up electrode [ on the piezo electric crystal film ] (desirable thickness = 500–5000A); — by the case It consists of an adhesion layer between said piezo electric crystal film and said up electrodes (desirable thickness = 0–300A), and the crystal structure of said zirconium dioxide film is monoclinic system in ordinary temperature. The aforementioned comparatively thick monoclinic-system zirconium dioxide film acts as a diaphragm.

[0055] Moreover, in said printer head for ink jet record by this invention, it is more desirable than the thickness of said lower electrode that the thickness of said monoclinic-system zirconium dioxide film is thicker. Namely, the residual stress of the single crystal silicon substrate before ink room formation, the manufacture yield of a diaphragm, and the endurance of head actuation improve that the ratio (thickness of the thickness / lower electrode of the monoclinic-system zirconium dioxide film) of both thickness is one (especially 1–10) or more for the same reason as the above.

[0056] Furthermore, in said printer head for ink jet record by this invention, it is desirable that the diameter of average crystal grain of the zirconium dioxide which constitutes said monoclinic-system zirconium dioxide film is 500–3000A. If the diameter of average crystal grain is within the limits of the above, the endurance of head actuation will improve. In addition, the diameter of average crystal grain can be suitably adjusted by changing heat treatment temperature, heat treatment time amount, the controlled atmosphere at the time of heat treatment, etc.

[0057] Next, in manufacture of the printer head for ink jet record by this invention, how to use the cubical expansion by the oxidation to a zirconium dioxide from the zirconium of the metal zirconium film prepared between the single crystal silicon substrate and the lower electrode is accompanied and explained to an accompanying drawing.

[0058] Drawing 3 shows typically one embodiment of the printer head for ink jet record by this invention, drawing 3 (a) is the outline perspective view of the printer head for ink jet record of this invention, and drawing 3 (b) is the A–A' line cross-section enlarged drawing of drawing 3 (a).

[0059] The printer head for ink jet record of this invention shown in drawing 3 Silicon dioxide film 201 formed on the single crystal silicon substrate 101; single crystal silicon substrate 101 which has two or more ink rooms 102; The base of said ink room 102 is formed. Zirconium dioxide film 103 formed on the silicon dioxide film 201; The lower electrode 104 formed on said zirconium dioxide film 103, The nozzle plate 107 which forms piezo electric crystal component; and the nozzle 108 which consist of piezo electric crystal film 105 formed on said lower electrode 104 and an up electrode 106 formed on said piezo electric crystal film 105 is joined, and it is constituted. The ink room 102 and the nozzle 108 are arranged in the same pitch.

[0060] If actuation of this printer head for ink jet record is explained briefly, the volume of the ink room 102 can be decreased and the ink which it is full of in the ink room 102 can be made to inject from a nozzle 108 by impressing an electrical potential difference between the lower electrode 104 and the up electrode 106, and making the piezo electric crystal component which consists of the lower electrode 104, piezo electric crystal film 105, and an up electrode 106, and the zirconium dioxide film 103 transform.

[0061] Drawing 4 is the sectional view showing the typical method of manufacturing the printer head for ink jet record of this invention in order of a process [(a) - (c)] using the cubical expansion by the oxidization to a zirconium dioxide from a zirconium as a production process until it forms a piezo electric crystal component and the ink room 102 in the single crystal silicon substrate 101. In addition, in this sectional view, a direction vertical to space turns into the depth direction of an ink room. First, like the aforementioned approach, wet thermal oxidation of the single crystal silicon substrate 101 which has field bearing (110) is carried out at 1000-1200 degrees C, or the silicon dioxide film 201,202 is formed in both sides of a substrate 101 by CVD. Although especially the thickness of the silicon dioxide film 201,202 is not limited, it is 4000-10000Å preferably like the above. After removing the silicon dioxide film 201 which formed the after-mentioned metal zirconium film 103 directly, or was once formed on the single crystal silicon substrate 101 by etching etc., without oxidizing the single crystal silicon substrate 101, the after-mentioned zirconium dioxide film 103 can also be directly formed on the single crystal silicon substrate 101. And a photoresist is formed in silicon dioxide film 201,202 both sides according to the usual FOTORISO process, and a desired pattern is formed in the photoresist on the silicon dioxide film 202.

[0062] The obtained substrate is immersed in an etching reagent (for example, water solution containing fluoric acid and ammonium fluoride), pattern etching of the silicon dioxide film 202 is carried out, and opening 203 is formed. At this time, it is [0063] of the single crystal silicon substrate 101 in the depth direction of opening 203, i.e., a direction vertical to space.

[External Character 3]

< 1 1 2 >又は< 1 1 2 >

[0064] It arranges so that it may become a direction.

[0065] After immersing the obtained substrate in 80-90-degree C exfoliation liquid (for example, sulfuric acid) and exfoliating a photoresist, the metal zirconium film 103 is formed in the silicon dioxide film 201 side by the thin film forming method, especially the direct-current spatter. It is not limited as long as the cubical expansion by changing the thickness of the metal zirconium film into a zirconium dioxide from a metal zirconium suits the object of this invention. The aforementioned thickness is not limited when carrying out the oxidation process from a metal zirconium to a zirconium dioxide before piezo electric crystal film formation especially. On the other hand, when not carrying out an acid chemically-modified [ from a metal zirconium to a zirconium dioxide ] degree until it carries out the conversion process from a piezo electric crystal precursor to a piezo electric crystal, as for the thickness of the metal zirconium film, it is desirable that they are about 50 - 300Å of abbreviation. Hereafter, this invention approach is explained in accordance with the case of the latter.

[0066] After formation of the metal zirconium film 103, the lower electrode 104 is formed by the thin film forming method, especially the direct-current spatter. Although especially the thickness of a lower electrode is not limited, it is desirable that it is 0.2-2 micrometers.

[0067] Although not shown in drawing 4, in order to improve the adhesion of the zirconium dioxide film 103 and the lower electrode 104 which are formed of the oxidization from the metal zirconium film by the case, the same metal membrane for adhesion layers as the above can be inserted by the thin film forming method between the metal zirconium film 103 and the lower electrode 104.

[0068] Next, the laminating of the piezo electric crystal precursor film is carried out on the lower electrode 104. Like the above, by the thin film forming method, this precursor film forms membranes, according to the used thin film forming method, can be heat-treated by the ability adjusting crystallization temperature and the processing time suitably, and can be changed into

the piezo electric crystal film 105 from the precursor film.

[0069] On the other hand, in this heat treatment, the metal zirconium film 103 oxidizes, turns into the zirconium dioxide film 103, and also doubles that thickness mostly. If the same heat treatment as the above is carried out without making the metal zirconium film 103 exist, the lower electrode 104 will exfoliate from the silicon dioxide film 201 during this heat treatment. moreover, the lead diffused from PZT when for example, the titanium metal film was used for the change of the metal zirconium film 103, the same heat treatment as the above was carried out and PZT was used as a piezo electric crystal — the silicon dioxide film 201 — fusing — too — some lower electrodes — exfoliation arises to a field. Therefore, the zirconium dioxide film 103 is acting also as lead diffusion prevention film while acting as an adhesion layer of the lower electrode 104 and the silicon dioxide film 201. In addition, when the metal membrane for adhesion layers is inserted between the metal zirconium film 103 and the lower electrode 104, in the aforementioned heat treatment, said metal membrane for adhesion layers also oxidizes.

[0070] Next, the up electrode 106 is formed by the thin film forming method on the piezo electric crystal film 105. Although especially the thickness of the up electrode 106 is not limited, it is desirable that it is 500–5000Å.

[0071] Although not shown in drawing 4, in order to improve the adhesion of the piezo electric crystal film 105 and the up electrode 106, the metal membrane for adhesion layers can be inserted between the piezo electric crystal film 105 and the up electrode 106 by the case. Especially this metal membrane for adhesion layers does not need to oxidize.

[0072] Next, by using the usual FOTORISO process and the ion milling method using inert gas (for example, argon gas), one by one, the configuration of a request of the up electrode 106, the piezo electric crystal film 105, and the lower electrode layer 104 can be processed, and the layered product of the cross-section configuration shown in drawing 4 (b) can be obtained. Moreover, the same layered product can be obtained also by pattern etching using an etching reagent.

[0073] Then, as shown in drawing 4 (c), after forming the photosensitive monomer layer for for example, polyimide formation in the thickness of 0.3–5 micrometers and removing the protective coat on the up electrode 106 by development as a protective coat 204 of the piezo electric crystal film 105, it heat-treats at 300–450 degrees C, and considers as a polyimide layer.

[0074] Subsequent actuation, conditions, etc. are the same as the actuation and the conditions which were indicated in the approach of using the cubical expansion by the aforementioned crystal phase transition, protect with a fixture the field by the side of the piezo electric crystal component in which the protective coat 204 was formed, are immersed in a potassium-hydroxide water solution, perform anisotropic etching of the single crystal silicon substrate 101 from the opening 203 of the silicon dioxide film 202, and form the ink room 102. Then, etching clearance of the outcrop of the silicon dioxide film 202,201 is carried out with an anisotropy etching reagent, fixing the single crystal silicon substrate 101 to said fixture.

[0075] Since the zirconium dioxide film 103 formed by thermal oxidation of the metal zirconium film is precise, it excels as an etching halt layer of the silicon dioxide film 201 at the time of ink room 102 formation.

[0076] In the aforementioned method of using the cubical expansion by the oxidation to a zirconium dioxide from a metal zirconium, a lower electrode, a piezo electric crystal, an up electrode, and the ingredient used for formation of an adhesion layer can be the same as the ingredient used in the approach of using the cubical expansion by the aforementioned crystal phase transition, respectively.

[0077] The reason which can mitigate the stress by which a load is carried out to said single crystal silicon substrate based on a difference with the volume change of the volume change of the single crystal silicon substrate accompanying heat treatment, a lower electrode, and the piezo electric crystal film by the aforementioned method of using the cubical expansion by the oxidation to a zirconium dioxide from a metal zirconium is as follows. That is, since a single crystal silicon substrate differs in a coefficient of thermal expansion from a lower electrode and the piezo electric crystal film when it heat-treats to the single crystal silicon substrate which supports a lower electrode and the piezo electric crystal film, in case extent of expansion of the

volume and contraction differs, for example, it is cooled from an elevated-temperature condition to a low-temperature condition, in a lower electrode, a crack will occur by the volumetric shrinkage in response to stress with a single crystal silicon substrate, a lower electrode, and the piezo electric crystal film strong against mutual.

[0078] However, in this invention approach, since the metal zirconium film is prepared between a single crystal silicon substrate and a lower electrode, a metal zirconium is simultaneously oxidized to a zirconium dioxide in the case of heat-treatment of the above and the volume is expanded, the stress produced by the volume change with a single crystal silicon substrate, a lower electrode, and the piezo electric crystal film can be offset. And since compactness is high as compared with the zirconium dioxide film directly formed by the thin film forming method, the zirconium dioxide film formed into a product as a result of oxidization is further excellent also as an etching halt layer of a single crystal silicon substrate or the silicon dioxide film.

[0079] The printer head for ink jet record by this invention obtained by this invention approach of carrying out simultaneously the conversion process from the piezo electric crystal precursor film to the piezo electric crystal film, and an acid chemically-modified [ from a metal zirconium to a zirconium dioxide ] degree single crystal silicon substrate; which has a breakthrough — one opening of the breakthrough of the silicon substrate — a wrap — zirconium dioxide film; which contacts a silicon substrate front face directly like, or contacts the silicon dioxide layer of the silicon substrate front face directly — by the lower electrode; case on the zirconium dioxide film adhesion layer [ between said zirconium dioxide film and said lower electrodes ]; — piezo electric crystal film [ on said lower electrode ]; — up electrode [ on the piezo electric crystal film ]; — by the case It consists of an adhesion layer between said piezo electric crystal film and said up electrodes, and 100–600Å of thickness of said zirconium dioxide film is within the limits of 150–450Å preferably. If the thickness of the zirconium dioxide film becomes less than 100Å, the adhesion force of a lower electrode and the zirconium dioxide film will decline. If thickness exceeds 600Å, it will become impossible to be equal to the cubical expansion at the time of oxidation, and exfoliation of a lower electrode will increase. If it becomes within the limits of 150–450Å, the probability for exfoliation of a lower electrode to break out will decrease substantially. In addition, the zirconium dioxide film does not need to consist of unstable zirconium dioxides in this case.

[0080] Although the thickness of a lower electrode is not limited as long as it is the thickness which can act as a diaphragm especially, it is 0.2–2 micrometers preferably. Although the thickness of the piezo electric crystal film is not limited, either, as long as the function can be demonstrated especially, it is 0.5–5 micrometers preferably. Although especially the thickness of an up electrode is not limited, it is 500–5000Å preferably.

[0081] Although the technique of this invention was explained about the case where it uses for the printer head for ink jet record, as above, generally the technique of this invention can also be used for an actuator. Therefore, this invention relates also to the actuator containing the single crystal silicon substrate which has a breakthrough, the zirconium dioxide film which contacts a silicon substrate front face directly, or contacts the oxidation silicon layer of the silicon substrate front face directly so that one opening of the breakthrough of the silicon substrate may be covered, the lower electrode on the zirconium dioxide film, the piezo electric crystal film on the lower electrode, and the up electrode on the piezo electric crystal film. The actuator by this invention can be used for a microphone, the sounding body (for example, loudspeaker), various kinds of vibrator, a radiator, or a sensor other than the printer head for ink jet record.

[0082]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, these do not limit the range of this invention.

[0083] The printer head for ink jet record by this invention was manufactured by the approach shown in <example 1> drawing 2 . The die length of 100 micrometers and the depth direction [a direction vertical to the space of drawing 2 ] of those was set to 4mm, array lay length [the longitudinal direction of the space of drawing 2 ] of the ink room 102 was set to 80 micrometers, and the die length of the array direction [the longitudinal direction of the space of drawing 2 R> 2] of the piezo electric crystal film formed it on the ink room. The pitch of the array direction of

an ink room was set to 141 micrometers, and set resolution to 80dpi (dot per inch).

[0084] Next, along with (a) - (c) of drawing 2, a production process is explained concretely.

[0085] Wet thermal oxidation of the single crystal silicon substrate 101 which has field bearing (110) was carried out at 1200 degrees C, and the silicon dioxide film 201,202 with a thickness of 8000A was simultaneously formed in both sides of a substrate 101. And the photoresist was formed in the silicon dioxide film 202, opening was prepared, patterning of the silicon dioxide film 202 was carried out in the water solution containing fluoric acid and ammonium fluoride, and opening 203 was formed. At this time, it is [0086] of the single crystal silicon substrate 101 in the depth direction of opening 203, i.e., a direction vertical to space.

[External Character 4]

< 1 1 2 >

[0087] It considered as the direction. After exfoliating a photoresist, the sintered compact sputtering target of a zirconium dioxide was used, and the zirconium dioxide film 103 of 1 micrometer of thickness was formed in the silicon dioxide film 201 side by the RF-sputtering method. Then, heat treatment of 1 hour was carried out at 1100 degrees C in air. When the curvature of a substrate with the zirconium dioxide film was measured and residual stress was calculated at this time, the single crystal silicon substrate 101 had received  $2 \times 10^{-8}$  N/m<sup>2</sup> and small tensile stress from the zirconium dioxide film 103. in order that the zirconium dioxide film 103 may make the crystal structure in a room temperature monoclinic system here -- impurities, such as a magnesium oxide, a calcium oxide, yttrium oxide, or cerium oxide, -- more than 1 mol % -- it considered as the so-called astable-ized zirconia which is not dissolving.

[0088] Next, the laminating of the lower electrode 104 and the piezo electric crystal film 105 was carried out on the zirconium dioxide film 103, and the layered product which has the cross-section configuration shown in drawing 2 (a) was obtained.

[0089] Actually, the titanium film was formed by 50A thickness as an adhesion layer between the zirconium dioxide film 103 and the lower electrode 104. The platinum as the titanium for adhesion layers and a lower electrode 104 formed two-layer continuously by the DC-sputtering method, and thickness could be 50A and 2000A, respectively. Furthermore, the piezo electric crystal film 105 was made into 3 component system PZT of 2 micrometers of thickness [PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Mg<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>)O<sub>3</sub>], and the RF spatter using the sintered compact sputtering target of PZT was used for the process. RF-sputtering membrane formation was performed without performing substrate heating, and the amorphous PZT precursor film was formed, and after that, in the oxygen ambient atmosphere, at 650 degrees C, it crystallized and changed into the PZT film in which piezoelectric is shown by rapid heat treatment for 1 minute for 1 minute and in 900 degrees C.

[0090] Then, it was a hoe fluoric acid water solution about the piezo electric crystal film 105, and after carrying out pattern etching of the lower electrode 104 in an aqua-regia water solution, respectively, by the sputtering method, the titanium film (thickness = 50A) and the gold film (thickness = 2000A) as an up electrode 106 were formed in this order, the water solution of iodine and potassium iodide performed pattern etching, and it considered as the cross-section configuration shown in drawing 2 (b).

[0091] Then, as shown in drawing 2 (c), after forming the photosensitive monomer layer by the thickness of 2 micrometers and removing the protective coat on the up electrode 106 by development as a protective coat 204 of the piezo electric crystal film 105, it heat-treated at 400 degrees C, and the polyimide layer was formed. Next, the field by the side of the piezo electric crystal component in which the protective coat 204 was formed was protected with the cylindrical fixture (fixture given in drawing 3 of WO 93/No. 22140 official report) made from polypropylene, it was immersed in the 80-degree C potassium-hydroxide water solution, anisotropic etching of the single crystal silicon substrate 101 was performed from the opening 203 of the silicon dioxide film 202, and the ink room 102 was formed. At this time, field bearing of the single crystal silicon substrate 101 is (110), and the depth direction of opening 203 is [0092] further.

[External Character 5]

< 1  $\bar{1}$  2 >

[0093] Since it was a direction, the field of the side attachment wall which forms the side of the depth direction of the ink room 102 could be made into the field (111), and the slot of the depth which is the thickness of 250 micrometers of the single crystal silicon substrate 101 was able to be held down to about side etching 1micrometer.

[0094] Then, the water solution of fluoric acid and ammonium fluoride etched and removed the outcrop of the silicon dioxide film 202,201, fixing the single crystal silicon substrate 101 to said fixture. At this time, the manufacture yield to the crack of the diaphragm of the zirconium dioxide film 103 was as good as 98%.

[0095] The zirconium dioxide film 103 is excellent as an etching halt layer of the silicon dioxide film 201 at the time of ink room 102 formation, and was able to improve the manufacture yield of a \*\*\*\* etching process markedly compared with the case where there is no zirconium dioxide film 103. Furthermore, from the zirconium dioxide stabilized with magnesium oxide or an oxidization yttrium, Young's modulus became high and the injection property of the zirconium dioxide of astable-izing of ink also improved.

[0096] Although the crystal structure used the astable-ized zirconia film of monoclinic system for the zirconium dioxide film in said example the inside of the zirconium dioxide film — an oxidization yttrium — five-mol %, when it manufactures like said approach using the half-fully-stabilized-zirconia film which dissolved When the ink room 102 was formed in the single crystal silicon substrate 101, cracks occurred frequently to the thin-walled part (the zirconium dioxide film and part which consists of lower electrodes), and the manufacture yield was very as bad as 30%. Moreover, as for said half-fully-stabilized-zirconia film, the X-ray diffraction method showed that the crystal structure was mixture of monoclinic system and cubic system.

[0097] except boiling various ratios (thickness of the thickness / lower electrode of the zirconium dioxide film) of the thickness of the <example 2> lower electrode 104, and the thickness of the zirconium dioxide film 103, and changing them, the same actuation as said example 1 was repeated, various kinds of printer heads for ink jet record were prepared, and the residual stress of the single crystal silicon substrate before ink room formation, the manufacture yield of a diaphragm, and durability test of head actuation were performed. The thickness of a lower electrode was fixed to 2000Å, and, specifically, only the thickness of the zirconium dioxide film was changed. It asked for residual stress by count from curvature measurement of the single crystal silicon substrate before ink room formation. The manufacture yield of a diaphragm was judged by the existence of the crack of a diaphragm, and the ratio (%) of an excellent article/total showed it. For the piezo electric crystal component, durability test was pulse width 1 ms, impressed the pulse voltage of electrical-potential-difference 30V 1x10<sup>8</sup> times, and evaluated it by the yield in that order. The yield was judged by the existence of the crack of a lower electrode and the zirconium dioxide section, and the ratio (%) of an excellent article/total showed it.

[0098] A result is shown in a table 1 with a judgment result. In a table 1, the forward minus sign of residual stress shows compressive stress with - sign, and shows tensile stress by the +sign.

[0099]

[A table 1]

厚みの比 (*)	残留応力 $\times 10^{-8}$ (N/m <sup>2</sup> )	振動板 歩留まり	耐久性 歩留まり	判定
0.3	-10	7%	3%	×
0.5	-8	30%	25%	×
1.1	-2	85%	80%	○
1.8	+1	90%	85%	○
3.0	+2	95%	97%	○

(\*: 酸化ジルコニウム膜の厚み/下部電極の厚み)

[0100] As shown in a table 1, the correlation existed in residual stress, the diaphragm manufacture yield, and the endurance yield. That is, the endurance yield was good in general in the ratio (zirconium dioxide thickness / lower electrode thickness) of thickness being one or more. At this time, the residual stress concerning a single crystal silicon substrate was within the limits of weak compressive stress to tensile stress.

[0101] except boiling various diameters of average crystal grain of the zirconium dioxide which constitutes the <example 3> zirconium dioxide film, and changing them, the same actuation as said example 1 was repeated, various kinds of printer heads for ink jet record were prepared, and durability test assessment of the same head actuation as an example 2 was performed. The result is shown in a table 2. The diameter of crystal grain adjusted suitably heat treatment temperature, heat treatment time amount, the controlled atmosphere at the time of heat treatment, etc., and changed them.

[0102]

[A table 2]

酸化ジルコニウムの 平均結晶粒径 (*)	耐久性歩留まり	判定
200	2%	×
400	30%	×
500	68%	○
1000	97%	○
3000	70%	○
5000	25%	×

(\*: 単位=オングストローム)

[0103] The endurance yield was good when the diameter of average crystal grain of the zirconium dioxide film was 500-3000Å, as shown in a table 2.

[0104] except boiling various heat treatment temperature after <example 4> zirconium dioxide film formation, and changing it, the same actuation as said example 1 was repeated, various kinds of printer heads for ink jet record were prepared, and durability test assessment of the same head actuation as an example 2 was performed. The result is shown in a table 3.

[0105]

[A table 3]

酸化ジルコニウム成膜後の 熱処理温度	耐久性歩留まり	判定
900℃	7%	×
1000℃	32%	×
1050℃	85%	○
1100℃	91%	○
1150℃	95%	◎
1200℃	95%	◎

[0106] with the heat treatment temperature of 1050 degrees C or more, it was comparatively good, and above 1150 degrees C, the endurance yield was markedly alike and became good.

[0107] In <example 5> this example, the formation approach of the zirconium dioxide film in an example 1 was changed into the following formation approaches.

[0108] On the silicon dioxide film 201, the zirconium film was formed by the thickness of about 5000Å by the direct-current sputter which used the metal zirconium as the sputtering target.

[0109] Next, all over the diffusion furnace, heat-of-combustion processing was performed for pure oxygen at predetermined temperature with a sink for 1 hour, and the zirconium dioxide film 104 of 1 micrometer of thickness was obtained. various heat-of-combustion processing temperature was boiled and changed, the printer head for ink jet record was created, and the same durability test as an example 2 was performed. The result is shown in a table 4.

[0110]

[A table 4]

金属ジルコニウムの 酸化温度	耐久性歩留まり	判定
900℃	3%	×
1000℃	25%	×
1050℃	80%	○
1100℃	82%	○
1150℃	91%	◎
1200℃	92%	◎

[0111] All the film that oxidized at the oxidation temperature which oxidation of a zirconium starts at about 300 degrees C, and is shown in a table 4 was zirconium dioxide film of monoclinic system.

[0112] the result of having been markedly alike in it being comparatively desirable it being 1050 degrees C or more as for the oxidation temperature of a metal zirconium, and it being 1150 degrees C or more, and having excelled was obtained so that clearly from a table 4.

[0113] Moreover, since the more precise film was obtained by thermal oxidation as compared with the process of the zirconium dioxide stated in the example 1 when the zirconium dioxide film was formed, while becoming a good etching halt layer at the time of ink room formation, Young's modulus became large and the injection property of ink also improved.

[0114] The printer head for ink jet record by this invention as shown in <example 6> drawing 3 was manufactured. The die length of 100 micrometers and the depth direction [a direction vertical to the space of drawing 3 (b)] of those was set to 4mm, array lay length [the longitudinal direction of the space of drawing 3 (b)] of the ink room 102 was set to 80 micrometers, and the

die length of the array direction [the longitudinal direction of the space of drawing 3 (b)] of the piezo electric crystal film formed it on the ink room. The pitch of the array direction of an ink room was set to 141 micrometers, and set resolution to 80dpi (dot per inch).

[0115] Next, along with drawing 4, a production process is explained concretely. In addition, in the sectional view of drawing 4, a direction vertical to space turns into the depth direction of an ink room.

[0116] Wet thermal oxidation of the single crystal silicon substrate 101 which has field bearing (110) with a thickness of 220 micrometers was carried out at 1100 degrees C, and the silicon dioxide film 201,202 with a thickness of 0.8 micrometers was simultaneously formed in both sides of a substrate 101.

[0117] And the photoresist was formed in silicon dioxide film 201,202 both sides according to the usual FOTORISO process, and the desired pattern was formed in the photoresist on the silicon dioxide film 202.

[0118] This substrate was immersed in the water solution of fluoric acid and ammonium fluoride, pattern etching of the silicon dioxide film 202 was carried out, and opening 203 was formed. At this time, it is [0119] of the single crystal silicon substrate 101 in the depth direction of opening 203, i.e., a direction vertical to space.

[External Character 6]

< 1 1 2 >

[0120] It considered as the direction.

[0121] After dipping this substrate in the 80-degree C sulfuric acid and exfoliating a photoresist, the metal zirconium film 103 of 200A of thickness was formed in the silicon dioxide film 201 side by the direct-current spatter. Next, the platinum layer of 0.8 micrometers of thickness was formed by the direct-current spatter as a lower electrode 104. Furthermore, the piezo electric crystal film 105 was made into 3 component system PZT of 2 micrometers of thickness [PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Mg<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>)O<sub>3</sub>], and the RF spatter using the sintered compact sputtering target of PZT was used for the process. RF-sputtering membrane formation was performed without performing substrate heating, and the amorphous PZT precursor film was formed, and after that, in the oxygen ambient atmosphere, at 750 degrees C, it crystallized and changed into the PZT film in which piezoelectric is shown by heat treatment of 1 hour. Simultaneously, in this heat treatment, the metal zirconium film 103 oxidized, turned into zirconium dioxide film, and also doubled that thickness in 400A. Then, the gold film of 0.1 micrometers of thickness was formed in the direct-current spatter as an up electrode 106 on the piezo electric crystal film 105.

[0122] Next, by using the ion milling method using a usual FOTORISO process and argon gas, one by one, the configuration of a request of the up electrode 106, the piezo electric crystal film 105, and the lower electrode layer 104 was processed, and it considered as the cross-section configuration shown in drawing 4 (b).

[0123] Then, as shown in drawing 4 (c), after forming the photosensitive monomer layer in the thickness of 2 micrometers as a protective coat 204 of the piezo electric crystal film 105 and removing the protective coat on the up electrode 106 by development, it heat-treated at 400 degrees C, and the polyimide layer was formed. Next, the field by the side of the piezo electric crystal component in which the protective coat 204 was formed was protected with the fixture used in said example 1, it was immersed in the 80-degree C potassium-hydroxide water solution, anisotropic etching of the single crystal silicon substrate 101 was performed from the opening 203 of the silicon dioxide film 202, and the ink room 102 was formed. At this time, field bearing of the single crystal silicon substrate 101 is (110), and the depth direction of opening 203 is [0124] further.

[External Character 7]

< 1 1 2 >

[0125] Since it was a direction, the field of the side attachment wall which forms the side of the depth direction of the ink room 102 could be made into the field (111), and the slot of the depth

which is the thickness of 220 micrometers of the single crystal silicon substrate 101 was able to be held down to about side etching 0.8micrometer.

[0126] Then, etching clearance of the outcrop of the silicon dioxide film 202,201 was carried out in the water solution of fluoric acid and ammonium fluoride, fixing the single crystal silicon substrate 101 to said fixture.

[0127] In this way, the adhesion of a silicon substrate, the zirconium dioxide film and the zirconium dioxide film, and a lower electrode was respectively good, and the ink jet recording head without film peeling was able to be manufactured. Moreover, when this head was applied to the same durability test as an example 2, 80% or more of high yield was obtained.

[0128] In <example 7> this example, as shown in drawing 5, the direct metal zirconium film 103 was formed on the single crystal silicon substrate 101 through the silicon dioxide layer.

[0129] Along with drawing 6 (a), (b), and (c), a production process is explained concretely.

[0130] As shown in drawing 6 (a), after forming the silicon dioxide film 201,202 in both sides of the single crystal silicon substrate 101 like an example 6, pattern formation of the photoresist 401 was carried out only to the field of the silicon dioxide film 202 at the usual FOTORISO process. Next, while carrying out overall etching clearance of the silicon dioxide film 201 by dipping the substrate with which the pattern of said photoresist was formed into the water solution of fluoric acid and ammonium fluoride, pattern etching of the silicon dioxide film 202 was carried out.

[0131] Then, as shown in drawing 6 (b), the photoresist 401 was exfoliated with the 80-degree C sulfuric acid. Next, like the example 6, as shown in drawing 6 (c), sequential formation of the zirconium dioxide film 103, the lower electrode 104, the piezo electric crystal film 105, and the up electrode 106 was carried out.

[0132] Finally, like the example 6, the ink room 102 and the protective coat 204 were able to be formed, and the structure shown in drawing 5 was able to be obtained.

[0133] In this way, the adhesion of a silicon substrate, the zirconium dioxide film and the zirconium dioxide film, and a lower electrode was respectively good, and the ink jet recording head without film peeling was able to be manufactured. Moreover, when this head was applied to the same durability test as an example 2, 80% or more of high yield was obtained.

[0134] except boiling various thickness of a <example 8> metal zirconium, and changing it, the same actuation as said example 6 was repeated, the component was manufactured, and the yield of those components was evaluated.

[0135] As a lower electrode and piezo electric crystal film, the platinum layer whose thickness is 0.8 micrometers, respectively, and thickness used 3 component system PZT (what was used in the example 6) which is 1.5 micrometers. The adhesion of the lower electrode after PZT heat-of-crystallization processing estimated decision of the quality of the obtained component, and it made the defect the chip with which exfoliation or a float is observed by the lower electrode. It judged by Ox bordering on 50% of yields. A result is shown in a table 5.

[0136]

[A table 5]

金属ジルコニウム膜の 厚み (*)	酸化ジルコニウム膜の 厚み (*)	歩留まり (%)	判定
0	0	0	×
25	50	4	×
50	100	63	○
100	200	80	○
200	400	85	○
300	600	56	○
400	800	27	×
500	1000	0	×

(\*: 単位=オングストローム)

[0137] As for the metal zirconium film, thickness doubled with all samples by heat treatment. Said experimental result shows that the range of the suitable thickness of the zirconium dioxide film is 100-600A.

[0138] When the same trial as the above was carried out having set thickness of a lower electrode to 0.2-2 micrometers, and having used thickness of the PZT piezo electric crystal film as 0.5-5 micrometers, the range of the suitable thickness of a zirconium dioxide was 100-600A similarly.

[0139] The metal zirconium of 200A of thickness was beforehand oxidized thermally, after that, sequential formation of a lower electrode and the PZT film was carried out, when heat-of-crystallization processing of PZT is performed continuously, the adhesion of a lower electrode and a zirconium dioxide is very bad, and the lower electrode has exfoliated completely from the zirconium dioxide film.

[0140] Although the structure in which the silicon dioxide film exists was used in said example, when the same trial was carried out to the structure in which the silicon dioxide film shown in said example 7 does not exist, the range of the suitable thickness of the zirconium dioxide film was 100-600A.

[0141] Except adding an adhesion layer further between the <example 9> metal zirconium film and a lower electrode, the same actuation as said example 8 was repeated, and the component was manufactured.

[0142] As a metal for adhesion layers, when titanium, a tantalum, aluminum, or tin was used, the adhesion force improved and the yield improved one to 5 point.

[0143] All had become an oxide when the X diffraction analyzed these adhesion layers. Especially in the case of the tantalum, the lead and the part which were diffused from PZT reacted, and it had become the alloy of tantalum oxide and tantalum oxide lead.

[0144] moreover, iridium -- an adhesion layer -- public funds -- although it was imagined to be the cause to belong to the same platinum group as a lower electrode when it used as a group, especially the adhesion force became high and the yield improved seven to 10 point.

[0145] In the aforementioned examples 6-9, although examined by making heat-of-crystallization processing temperature of PZT into 750 degrees C, according to the presentation of PZT to be used, the optimal heat treatment temperature for acquiring a piezo-electric high property changes. when were examined by boiling various heat treatment temperature and changing it in 650-850 degrees C and the zirconium dioxide film of the aforementioned suitable thickness range was used, it was satisfactory to the adhesion of a lower electrode.

[0146]

[Effect of the Invention] In case the printer head for ink jet record is manufactured according to this invention, between a single crystal silicon substrate and a lower electrode By preparing the

zirconium dioxide film or metal zirconium film of monoclinic system The stress in which a load is carried out to said single crystal silicon substrate by the difference among volume changes, such as a single crystal silicon substrate accompanying the temperature change by heat treatment by said production process, a lower electrode, and piezo electric crystal film It can decrease by the cubical expansion by crystal phase transition of said monoclinic-system zirconium dioxide film, or the cubical expansion by the oxidation to a zirconium dioxide from a zirconium. Therefore, with the printer head for ink jet record by this invention, there is no crack of the diaphragm which consists of monoclinic-system zirconium dioxide film, and the printer head for ink jet record which was excellent in endurance can be offered. Moreover, since the piezo electric crystal thin film which has a piezo-electric high property can be formed in one, it is high-density and the printer head for ink jet record which was excellent in the ink injection property can be offered cheaply.

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline perspective view (a) and A-A' line cross-section enlarged drawing of one embodiment of the printer head for ink jet record by this invention.

[Drawing 2] It is the sectional view showing the production process of one embodiment of the printer head for ink jet record by this invention.

[Drawing 3] It is the outline perspective view (a) and A-A' line cross-section enlarged drawing of one another embodiment of the printer head for ink jet record by this invention.

[Drawing 4] It is the sectional view showing the production process of the printer head for ink jet record by this invention shown in drawing 3.

[Drawing 5] It is the sectional view of the body of one still more nearly another embodiment of the printer head for ink jet record by this invention.

[Drawing 6] It is the sectional view showing the production process of the body of the printer head for ink jet record by this invention shown in drawing 5.

[Description of Notations]

- 101 ... Single crystal silicon substrate
- 102 ... Ink room
- 103 ... The zirconium dioxide film or metal zirconium film
- 104 ... Lower electrode
- 105 ... Piezo electric crystal film
- 106 ... Up electrode
- 107 ... Nozzle plate
- 108 ... Nozzle
- 201,202 ... Silicon dioxide film
- 203 ... Opening
- 204 ... Protective coat
- 401 ... Photoresist

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-254386

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 J	2/045		B 4 1 J	3/04
	2/055			1 0 3 A
	2/16			1 0 3 H

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-81751

(22) 出願日 平成8年(1996)4月3日

(31) 優先権主張番号 特願平7-77634

(32) 優先日 平7(1995)4月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-7217

(32) 優先日 平8(1996)1月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 島田 勝人

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 長谷川 和正

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

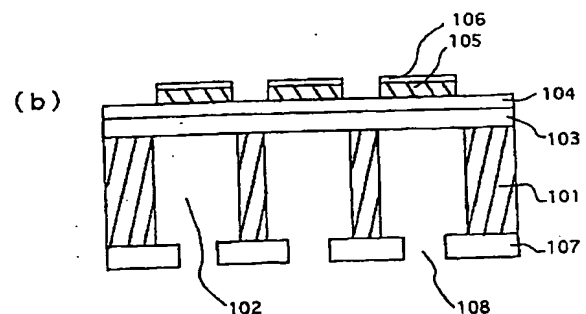
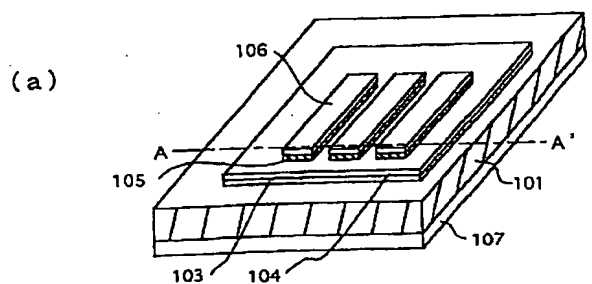
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用プリンタヘッド及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高圧電性の圧電体を担持でき、ノズルの高耐久性化、及び高歩留まり化を実現できるインクジェット記録用プリンタヘッドを提供すること。

【解決手段】 上部電極106、圧電体膜105、及び下部電極104からなる圧電体素子が、珪素基板101上に直接接触して担持された酸化ジルコニウム膜103上に形成されている。製造方法は、単斜晶系酸化ジルコニウム膜103形成後に結晶相転移温度以上で熱処理するか、特定膜厚金属ジルコニウム膜及び圧電体前駆体膜の成膜後に、酸素を含む雰囲気中で熱酸化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その珪素基板の貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板表面に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項2】 前記酸化ジルコニウム膜の結晶構造が常温で単斜晶系である請求項1に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項3】 前記下部電極の厚みより、前記酸化ジルコニウム膜の厚みの方が厚い請求項2に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項4】 前記酸化ジルコニウム膜の平均結晶粒径が500～3000オングストロームである請求項2又は3に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項5】 前記酸化ジルコニウム膜の膜厚が、100～600オングストロームである請求項1に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項6】 前記圧電体膜の膜厚が、0.5～5μmである請求項5に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項7】 前記圧電体膜が、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)膜である請求項1～6のいずれか一項に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項8】 前記圧電体膜が、第3成分を5モル%以上含んだ3成分系ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)膜である請求項7に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項9】 前記下部電極が、白金又はパラジウムのいずれかを主成分とする材料からなる請求項1～8のいずれか一項に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項10】 前記酸化ジルコニウム膜と前記下部電極との間に密着層を更に含む請求項1～9のいずれか一項に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項11】 前記密着層が酸化金属よりなる請求項10に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項12】 前記酸化金属が、酸化チタン、酸化タantal、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化鉛タantal、若しくは酸化イリジウム、又はそれらの混合物である請求項11に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項13】 前記下部電極、前記圧電体膜、及び前記上部電極が、薄膜形成法により形成されている請求項1～12のいずれか一項に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項14】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接

接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、製造工程における高温から常温への温度変化に伴う単結晶珪素基板の体積変化と下部電極及び圧電体膜の体積変化との差異によって前記単結晶珪素基板に負荷される応力を、前記酸化ジルコニウム膜の結晶相転移による体積膨張、又はジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張によって低減することを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。

【請求項15】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する単斜晶系の酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、前記酸化ジルコニウム膜の形成後に、その酸化ジルコニウム膜の結晶構造が単斜晶系から正方晶系に転移する温度よりも高い温度で熱処理する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。

【請求項16】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する単斜晶系の酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、金属ジルコニウム膜を成膜する工程と、酸素を含む雰囲気中にて、前記酸化ジルコニウム膜の結晶構造が単斜晶系から正方晶系に転移する温度よりも高い温度で熱処理して前記金属ジルコニウム膜を前記酸化ジルコニウム膜に変換する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。

【請求項17】 前記の熱処理温度が1050℃以上である請求項15又は16に記載の製造方法。

【請求項18】 前記の熱処理温度が1150℃以上である請求項17に記載の製造方法。

【請求項19】 前記下部電極上に、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体前駆体膜を形成する工程と、酸素を含む雰囲気中にて650℃以上の温度で熱処理して前記ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体前駆体膜をジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体膜に変換する工程を更に含む請求項15～18のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項20】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接

接触する膜厚 100～600 オングストロームの酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、単結晶珪素基板上に直接、又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接、金属ジルコニウム膜を形成する工程と、その金属ジルコニウム膜上に下部電極を形成する工程と、その下部電極上に薄膜形成法にて、ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 圧電体前駆体膜を形成する工程と、そのジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 圧電体前駆体膜が形成された基板を、酸素を含む雰囲気中にて熱処理し、前記ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 圧電体前駆体を結晶性のジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 圧電体に変換すると同時に、前記金属ジルコニウム膜を酸化ジルコニウム膜に変換する工程とを含むことを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。

【請求項 21】 金属ジルコニウム膜を形成する工程の後で、金属ジルコニウム膜上に密着層用の金属膜を形成する工程を実施し、続いてその金属膜上に下部電極を形成する工程を実施する請求項 20 に記載の製造方法。

【請求項 22】 密着層用の金属膜が、チタン、タンタル、アルミニウム、錫、若しくはイリジウムからなる膜、又はそれらの混合物膜である請求項 21 に記載の製造方法。

【請求項 23】 熱処理温度が 650～850℃である請求項 20～22 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 24】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その珪素基板の貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板表面に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むアクチュエータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用プリンタヘッド又はその製造方法に関する。本発明によるヘッドは、インクジェット記録装置に配置して用いることができる。

【0002】インクジェット記録用プリンタヘッドのインク室内に収納されているインクに吐出エネルギーを与える手段としては、圧電体素子を用いてインク室内を加圧する手段、又はヒータを用いてインク室内のインクを加熱する手段が一般的である。本発明は、この内、圧電体素子を用いてインク室内を加圧する手段をもつ、インクジェット記録用プリンタヘッドに関する。

【0003】

【従来の技術】圧電／電歪膜型素子に酸化ジルコニウムを用いる従来技術としては、例えば、特開平 6-204

580 号公報に、セラミック基板としての酸化ジルコニウム基板の一部を薄肉化し、その上部に、膜形成法で、圧電／電歪作動部を形成した圧電／電歪膜型素子が開示されている。この素子の基板である酸化ジルコニウムは、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、又は酸化カルシウムの内の少なくとも一つの化合物を含有することによって、結晶相が完全安定化、若しくは部分安定化されていた。また、セラミック基板を用いるため、薄肉部の寸法や厚みは比較的大きなものであった。

【0004】基板として単結晶珪素を用いる従来技術としては、例えば、米国特許第 5,265,315 号明細書に、単結晶珪素基板の薄肉部に、白金 (Pt) 又はニッケル (Ni) からなる金属遮断層、酸化アルミニウム膜、下部電極、2 成分系ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 膜、及び上部電極の積層構造を有するインクジェット記録用プリンタヘッドが開示されている。このインクジェット記録用プリンタヘッドでは、2 成分系 PZT を用いているので、熱処理温度は、600℃～650℃程度であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来技術によるインクジェット記録用プリンタヘッドにおいては、例えば、以下に示すような課題がある。

【0006】前記特開平 6-204580 号公報記載の圧電／電歪膜型素子では、セラミック基板を使用している。この圧電／電歪膜型素子を用いてインクジェット記録用プリンタヘッドを形成する場合、セラミック基板から形成される薄肉部の寸法や厚みを小さくするのが困難であった。事実、前記公開公報記載の素子において、薄肉部の寸法は、0.8mm×3mm、厚み 10μm である。この薄肉部の寸法はそのままインクジェット記録用プリンタヘッドのインク室寸法となる。インクジェット記録用プリンタヘッドのノズルを 180dpi 程度に高密度化してインク噴射動作を行うためには、薄肉部の寸法を 0.1mm×4mm、及び厚み 1μm 程度とすることが必要である。従って、前記公開公報記載の素子から、そのような微細な構造を形成することはできない。更に、セラミック基板は高価であるので、前記公開公報記載の素子からインクジェット記録用プリンタヘッドを製造すると、高価なものになってしまう。

【0007】また、前記米国特許第 5,265,315 号明細書に記載のインクジェット記録用プリンタヘッドでは、圧電体膜が 2 成分系 PZT からなり、圧電特性が充分ではないので、満足なインク噴射特性を有する製品を得ることができなかった。こうした圧電特性を更に向上させるためには、第 3 成分を 5 モル%以上を含んだ 3 成分系 PZT を用いることが望ましいが、圧電体薄膜によってバルクセラミックスの PZT と同程度の特性を実現するためには、PZT の焼成温度を 800℃以上に上

げなければならない。しかし、前記米国特許明細書に開示された構成で、高温熱処理を行うと、振動板部に割れが生じる。

【0008】本発明者は、前記の課題を解決することを目的に、薄肉部の寸法や厚みを小さくすることができ、安価で、しかも3成分系PZTを用いて高温処理を実施した場合でも振動板部などに割れの生じることがない耐久性に優れたインクジェット記録用プリンタヘッドを開発するべく鋭意研究した結果、単結晶珪素基板を利用してインクジェット記録用プリンタヘッドを製造する際に、単結晶珪素基板と下部電極との間に酸化ジルコニウム膜又は金属ジルコニウム膜を設けることにより、前記ヘッドの製造工程で実施する熱処理において、高温から常温への及び／又は常温から高温への温度変化に伴う単結晶珪素基板の体積変化と下部電極（及び圧電体膜）の体積変化との差異によって前記単結晶珪素基板に負荷される応力を、前記酸化ジルコニウム膜の結晶相転移による体積膨張、又はジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張によって低減することができることを見出した。しかも、こうして得られるインクジェット記録用プリンタヘッドは、構造それ自体も新規であり、酸化ジルコニウム膜と単結晶珪素基板及び下部電極との密着性が良好であり、高い圧電特性を有する圧電体膜を担持することができ、ヘッド駆動耐久性も向上した。

【0009】本発明はこうした知見に基づくものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その珪素基板の貫通孔の一方の開

口部を覆うように珪素基板表面に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドに関する。

【0011】また、本発明は、貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化

10

20

30

40

50

【0012】

【発明の実施の形態】本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法においては、(1)単結晶珪素基板と下部電極との間に設けた酸化ジルコニウム膜の結晶相転移による体積膨張を利用するか、及び／又は(2)同じく単結晶珪素基板と下部電極との間に設けた金属ジルコニウム膜のジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張を利用することができる。

【0013】はじめに、前記(1)の結晶相転移による体積膨張を利用する方法について、添付図面に添って説明する。

【0014】図1は、本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの一実施態様を模式的に示し、図1

(a)は本発明のインクジェット記録用プリンタヘッドの概略斜視図であり、図1(b)は、図1(a)のA-A'線断面拡大図である。

【0015】図1に示す本発明のインクジェット記録用プリンタヘッドは、複数個のインク室102を有する単結晶珪素基板101；そのインク室102の底面を形成して単結晶珪素基板101上に形成された酸化ジルコニウム膜103；前記酸化ジルコニウム膜103の上に形成された下部電極104と、前記下部電極104の上に形成された圧電体膜105と、前記圧電体膜105の上に形成された上部電極106とからなる圧電体素子；及びノズル108を形成するノズル板107を接合して構成されている。

【0016】インク室102とノズル108は、同一のピッチで配置されている。

【0017】このインクジェット記録用プリンタヘッドの動作を簡単に説明すると、下部電極104と上部電極106の間に電圧を印加し、下部電極104と圧電体膜105と上部電極106とよりなる圧電体素子、及び酸化ジルコニウム膜103を変形させることにより、インク室102の体積を減少させ、インク室102内に充填しているインクを、ノズル108より噴射させることができる。

【0018】図2は、前記の結晶相転移による体積膨張を利用して、本発明のインクジェット記録用プリンタヘッドを製造する代表的な方法を、単結晶珪素基板101に圧電体素子及びインク室102を形成するまでの製造工程として、工程順〔(a)～(c)〕に示す断面図である。なお、この断面図において、紙面に垂直な方向がインク室の奥行き方向となる。

【0019】はじめに、面方位(110)を有する単結晶珪素基板101を1000～1200℃で湿式熱酸化し、基板101の両面に二酸化珪素膜201、202を同時に形成する。二酸化珪素膜は、CVD(化学気相成長法)によって形成することもできる。二酸化珪素膜201、202の厚みは、特に限定されないが、好ましくは2000～10000オングストロームである。な

お、エッチング停止層として作用する二酸化珪素膜201は、オーバーエッチングを考慮すると、2000オングストローム以上の厚みを有することが好ましい。また、エッチングマスクとして作用する二酸化珪素膜202の好ましい膜厚は、珪素基板の厚みによって変化するが、6000~10000オングストロームであることが好ましい。なお、単結晶珪素基板101を酸化せずに、単結晶珪素基板101上に直接、後記の酸化ジルコニウム膜103を形成するか、あるいは一度形成した二酸化珪素膜201をエッチングなどで除去してから、後記の酸化ジルコニウム膜103を単結晶珪素基板101上に直接、形成することもできる。

【0020】次に、二酸化珪素膜202にフォトレジストを形成し、開口部を設け、二酸化珪素膜202を、エッチング液（例えば、弗酸と弗化アンモニウムとの水溶液）でパターニングし、開口部203を形成する。ここで、開口部203の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を単結晶珪素基板101の

【0021】

【外1】

$\langle 1\bar{1}2 \rangle$ 又は $\langle \bar{1}12 \rangle$

【0022】方向となるように配置する。フォトレジストを剥離した後、二酸化珪素膜201側に、酸化ジルコニウム膜103を薄膜形成法によって形成する。酸化ジルコニウム膜103の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは0.1~2 $\mu$ mである。なお、酸化ジルコニウム膜103の膜厚の上限は、酸化ジルコニウム膜103形成直後の熱処理後の残留応力の上限で決まり、その下限は、圧電体膜の熱処理後の残留応力の上限で決まる。

【0023】なお、本明細書において「薄膜形成法」とは、インクジェット記録用プリンタヘッドなどのエレクトロニクスデバイスの製造に一般的に使用されている薄膜形成法であれば特に限定されないが、具体的には、スパッタ法、ゾルゲル法、CVD法、蒸着法、及び水熱法を挙げることができる。

【0024】前記の酸化ジルコニウム膜103は、例えば、酸化ジルコニウムの焼結体スパッタリングターゲットを用いて、高周波スパッタリング法により形成するのが好ましい。続いて、酸素を含む雰囲気（特に空气中）で1050~1200℃にて30分間~2時間の熱処理を行う。室温にて、酸化ジルコニウム膜を担持した基板の反りを測り、残留応力を計算すると、単結晶珪素基板は、酸化ジルコニウム膜から0.5~3 $\times 10^{-8}$  N/m<sup>2</sup>程度の小さな引っ張り応力を受ける。

【0025】酸化ジルコニウム膜を形成するには、酸化ジルコニウム焼結体ターゲットを使用するスパッタ法の他に、金属ジルコニウムターゲットを用いて、酸素雰囲気中でスパッタして、酸化ジルコニウム膜を成膜することもでき、更にはゾルゲル法又はCVD法により、酸化

ジルコニウム膜を形成することもできる。

【0026】ここで、酸化ジルコニウム膜103は、安定化剤を実質的に含有せず、安定化されていない酸化ジルコニウムから構成し、室温での結晶構造が単斜晶系となるようにする。酸化ジルコニウムは、安定化剤、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化イットリウム又は酸化セリウムを1モル%以上の量で固溶して含むと、安定化する。前記の結晶相転移による体積膨張を利用する本発明方法では、いわゆる安定化又は部分安定化酸化ジルコニウムを使用せず、いわゆる非安定化酸化ジルコニウム（ジルコニア）を使用する。

【0027】次に、酸化ジルコニウム膜103上に、薄膜形成法によって、下部電極104、及び圧電体膜105を積層する。こうして得られる積層体の断面を図2(a)に示す。

【0028】下部電極104は、インクジェット記録用プリンタヘッドなどのエレクトロニクスデバイスの製造において電極、特に下部電極として一般的に使用されている材料であれば特に限定されず、下部電極の上に形成される圧電体（例えば、PZT）の熱処理温度に対して反応性が乏しく、安定な高融点金属であることが好ましく、具体的には、白金又はパラジウムのいずれかを主成分とする材料からなるのが好ましい。ここで、「主成分とする」とは、白金又はパラジウムの含有量が50重量%以上、好ましくは80重量%以上であることを意味する。下部電極の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは1000~10000オングストロームである。下部電極の膜厚は、配線抵抗の観点から1000オングストローム以上であることが好ましく、10000オングストロームを越えると応力がかかり過ぎることがあるので好ましくない。

【0029】図2には示さないが、場合により、酸化ジルコニウム膜103と下部電極104との間に、密着層用としてチタン、タンタル、アルミニウム、錫、若しくはイリジウムからなる金属膜、又はそれらの混合物膜を薄膜形成法によって形成して、酸化ジルコニウム膜103と下部電極104との密着性を向上させるのが好ましい。密着層用金属膜の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは50~1000オングストロームである。

【0030】密着層用チタン膜と、下部電極104としての白金層は、直流スパッタリング法により、2層を連続して形成することができる。

【0031】更に、下部電極104の上に、圧電体膜105を積層する。圧電体膜は、最初に、種々の薄膜形成法によって前駆体膜を成膜し、続いて、使用した薄膜形成法に応じて、結晶化温度や処理時間を適宜選択し、加熱処理を実施して結晶化し、前駆体を圧電体に変換することができる。

【0032】例えば、スパッタ法によって前駆体膜を成膜した場合は、前駆体膜の組成等に応じて各種の熱処理

を実施する。例えば、主にランプアニール装置を用いた急速加熱法（例えば、500～700℃にて1～5分間の結晶化のための第1の熱処理と、650～900℃にて1～5分間の特性向上のための第2の熱処理の組み合わせ）、または、半導体の製造に通常用いられている拡散炉による特に急速でない熱処理法（例えば、500～700℃での10分～3時間の結晶化のための第1の熱処理と、650～900℃での10分～3時間の特性向上のための第2の熱処理の組み合わせ）によって前駆体を圧電体に変換することができる。

【0033】ゾルゲル法によって前駆体膜を成膜した場合においても、ゾルの原料組成により熱処理条件を変えるが、一般的には、ランプアニール装置を用いた急速加熱法（例えば、500～700℃にて1～5分間の種結晶生成のための第1の熱処理と、650～950℃にて1～5分間の結晶成長及び特性向上のための第2の熱処理の組み合わせ）を用いることができる。なお、水熱法の場合には、膜形成時に圧電体膜が得られる。

【0034】使用することのできる圧電体は、特に限定されないが、高压電性を有する圧電体得られる点で、3成分系PZT（ジルコン酸チタン酸鉛）が好ましく、例えば、一般式(1)： $Pb_{1-x}[(Zr)_x(Ti)_{1-x}](B_2B')_xO_3$ （式中、B及びB'は、2価金属イオンと5価金属イオンとの組み合わせ、2価金属イオンと6価金属イオンとの組み合わせ、又は3価金属イオンと5価金属イオンとの組み合わせであり、x、a、b、c、d及びeは以下の関係：

$$0 \leq x \leq 0.3,$$

$$0.25 \leq a \leq 0.55,$$

$$0.35 \leq b \leq 0.55,$$

$$0.05 \leq c \leq 0.04 \text{ であり、そして、B 及び B'}$$

が、2価金属イオンと5価金属イオンとの組み合わせの場合には

$$0.31 < d < 0.35,$$

$$0.63 < e < 0.7,$$

0.94 < d + e < 1.05 であるか、あるいは、B 及び B' が、3価金属イオンと5価金属イオンとの組み合わせ、又は2価金属イオンと6価金属イオンとの組み合わせの場合には

$$0.47 < d < 0.53,$$

$$0.47 < e < 0.53,$$

0.94 < d + e < 1.06 である) で表される3成分系PZT（ジルコン酸チタン酸鉛）が好ましい。前記の一般式(1)において、2価金属イオンBは、例えば、マグネシウム(Mg)、コバルト(Co)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、マンガン(Mn)、又はニッケル(Ni)であり、3価金属イオンBは、例えば、イットリウム(Y)、鉄(Fe)、スカンジウム(Sc)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、インジウム(In)、又はクロム(Cr)であり、5価

金属イオンB'は、例えば、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、又はアンチモン(Sb)であり、6価金属イオンB'は、例えば、タングステン(W)、又はテルル(Te)である。更に、インクジェット記録用プリンタヘッドのインク噴射特性を向上させるためには、第3成分、すなわち、前記一般式(1)におけるB及びB'を好ましくは5モル%以上、より好ましくは5～40モル%含み、圧電歪み定数の高い3成分系PZTを用いる。上述した第3成分を5モル%以上含んだ3成分系PZTの場合、前述の酸素雰囲気中での熱処理温度（結晶成長及び1または特成向上のための）を700℃～900℃にすることにより、より高い圧電性を有する圧電体得られる。また、800℃以上であればより好ましい。

【0035】圧電体膜105の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは0.5～5μmである。なお、酸化ジルコニウム膜103と下部電極104との間に、密着層用として金属膜を形成してある場合には、圧電体前駆体の加熱処理の際に、前記金属も同時に酸化される。

【0036】次に、圧電体膜105をエッチング液（例えば、ホウ弗酸水溶液）で、下部電極104をエッチング液（例えば、王水水溶液）でパターンエッチングした後、圧電体膜105上に、上部電極106を薄膜形成法によって形成する。

【0037】上部電極106は、インクジェット記録用プリンタヘッドなどのエレクトロニクスデバイスの製造において電極、特に上部電極として一般的に使用されている材料であれば特に限定されないが、具体的には、金、白金又はアルミニウムからなるのが好ましい。上部電極の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは500～5000オングストロームである。

【0038】図2には示さないが、場合により、圧電体膜105と上部電極106との間に、密着層用として、例えばチタン層を薄膜形成法によって形成して、圧電体膜105と上部電極106との密着性を向上させるのが好ましい。密着層用金属膜の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは50～300オングストロームである。上部電極形成後は、高温処理を必要とせず、充分な密着力が得られるので、特に前記チタン層を酸化する必要はない。

【0039】密着層用金属膜と上部電極106とをスパッタリング法で順に形成し、続いてエッチング液（例えば、ヨウ素とヨウ化カリウムを含む水溶液）でパターンエッチングする。圧電体膜105の上に上部電極106を形成してからパターンエッチングして得られる積層体の構造を図2(b)に示す。また、不活性ガスを用いた、イオンミリング法によっても同様の積層体を得ることができる。

【0040】その後、図2(c)に示すように、圧電体膜105の保護膜204として、例えば、ポリイミド形成用の感光性モノマー層を厚み0.3～5μmに形成

し、上部電極106上の保護膜を現像により取り除いた後、300～450℃で熱処理を行いポリイミド層とする。

【0041】次に、保護膜204を形成した圧電体素子側の面がエッチング液に接触せず、反対側の珪素基板側の面のみをエッチング液に接触させることのできる治具を用いて、70～90℃の異方性エッチング液（例えば、10～40%水酸化カリウム水溶液）に浸漬し、二酸化珪素膜202の開口部203から単結晶珪素基板101の異方性エッチングを行い、インク室102を形成する。この時、単結晶珪素基板101の面方位が（110）であり、更に開口部203の奥行き方向が

【0042】

【外2】

$\langle 1\bar{1}2 \rangle$ 又は $\langle \bar{1}12 \rangle$

【0043】方向となるように配置してあるので、インク室102の奥行き方向の辺を形成する側壁の面を（111）面とすることができる。

【0044】異方性エッチング液として水酸化カリウム水溶液を用いた場合、単結晶珪素の（110）面と（111）面のエッチング速度の比は300：1程度となり、単結晶珪素基板101の厚み250μmの深さの溝をサイドエッチング1μm程度に抑えることができるので、インク室102を高精度に形成することができる。引き続き、単結晶珪素基板101を前記治具に固定したまま、二酸化珪素膜202、201の露出部をエッチング液（例えば、弗酸と弗化アンモニウムとの水溶液）でエッチング除去する。

【0045】このエッチング処理において、酸化ジルコニウム膜103は、インク室102形成時の二酸化珪素膜201のエッチング停止層として優れており、酸化ジルコニウム膜103がない場合に比べて、格段に製造歩留まりを向上することができる。

【0046】更に、非安定化酸化ジルコニウムは、酸化マグネシウムや酸化イットリウムによって安定化された酸化ジルコニウムよりも、ヤング率が高くなり、インクの噴射特性も向上する。

【0047】純粋な酸化ジルコニウム（ジルコニア）は、温度変化に応じて結晶構造を変化させることが知られている。すなわち、常温から約1000℃の温度範囲では単斜晶系（六方晶系とも呼ぶ）、それ以上の温度から約1900℃以下の温度範囲では正方晶系、それ以上の温度から約2700℃（融点）以下の温度範囲では立方晶系となる。従って、本発明方法における酸化ジルコニウム膜形成後の加熱処理（1050～1200℃）、例えば、密着層や下部電極の形成工程の前後で、結晶系が単斜晶系と正方晶系とに変化する。

【0048】また、正方晶系の酸化ジルコニウムは、単斜晶系の酸化ジルコニウムよりも約3%体積が小さくな

り、単斜晶系／正方晶系の転移温度を挟んで温度を上下させる熱処理を実施すると、体積変化は、熱処理温度に対してヒステリシスを示すため、酸化ジルコニウム結晶に歪みが入ることが既に知られている。すなわち、バルクセラミックスの酸化ジルコニウムに、結晶構造が変化するような熱サイクルを与えると、体積収縮に伴う割れが発生してしまい、使用可能な製品を得ることができない。このため、バルクセラミックスでは、一般的に、高温型の立方晶系として常に存在するように、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化イットリウム、又は酸化セリウム等を1モル%～30モル%の量で固溶させて、室温でも立方晶系を有する安定化ジルコニアを用いている。

【0049】しかし、本発明のように、単結晶珪素基板上に薄膜状の酸化ジルコニウム膜を形成した場合は、酸化ジルコニウムの体積膨張エネルギーを、珪素基板が反ることにより吸収することができるので、酸化ジルコニウム膜の割れの発生を防ぐことができる。すなわち、安定化していない酸化ジルコニウムは、1000℃以上の正方晶系の熱的に安定な状態から、降温冷却する際に、単斜晶系に結晶相転移を起こし、体積が膨張する。そのため、単結晶珪素基板は、酸化ジルコニウム膜から引張応力を受ける。一方、安定化ジルコニアを1000℃以上の高温から冷却した場合には、結晶相転移を伴わないため、単結晶珪素基板は、熱膨張率（安定化ジルコニアの方が珪素より熱膨張率が大きい）にのみ依存して強い圧縮応力を受ける。圧電体薄膜を形成する工程においては、800℃以上の熱処理が必要不可欠であるが、下部電極と圧電体膜の熱膨張係数が単結晶珪素基板に比べて大きい場合、安定化ジルコニア層を用いる場合も用いない場合も、高温から冷却した時に、単結晶珪素基板は強い圧縮応力を受ける。

【0050】本発明は、前記の原理を利用したものであり、いわゆる安定化していない酸化ジルコニウム膜を単結晶珪素基板と下部電極との間に介在させることにより、圧電体素子形成後の単結晶珪素基板にかかる残留応力を低減することができ、しかも製品中に形成される酸化ジルコニウム膜を振動板材料として用いることができる。

【0051】一般に、インクジェット記録用プリンタヘッドの製造工程においては、前記のように各種の熱処理を実施するので、珪素基板と膜構造全体（上部電極、圧電体膜及び下部電極振動板）との熱膨張係数の差異などにより、両者の間に強い応力がかかる。膜構造全体における残留応力が大きい場合には、インク室形成時に珪素基板がエッチングによって削られると、振動板部の応力変化が大きく、振動板部に破壊が発生する。しかし、本発明においては、膜構造全体での残留応力が少ないので、インク室形成時にも振動板部（酸化ジルコニウム

膜)における応力破壊による不良を防ぐことができる。

【0052】更に、一般に、インクジェット記録用プリンタヘッドにおいては、インク噴射時に振動板部を振動させるため、振動板部に応力変化が発生する。この際、振動板部に高い残留応力が存在すると、その残留応力とインク噴射時の応力とが膜の破壊応力限界を超えてしまうことがあり、プリンタヘッドとしての耐久性が低下する。しかし、本発明のインクジェット記録用プリンタヘッドでは、前記の残留応力が少ないので、酸化ジルコニウム膜を含めた駆動部の変位動作に対する耐久性を飛躍的に向上することができる。

【0053】本発明のインクジェット記録用プリンタヘッドは、前記のように、酸化ジルコニウム膜を形成した後に、前記酸化ジルコニウム膜の結晶構造が単斜晶系から正方晶系に転移する温度より高温（好ましくは1050℃以上、より好ましくは1150℃以上）で熱処理を実施することによって製造することもできるが、後述するように、金属ジルコニウム膜を成膜する工程と、酸素を含む雰囲気中にて、前記酸化ジルコニウム膜の結晶構造が単斜晶系から正方晶系に転移する温度より高温（好ましくは1050℃以上、より好ましくは1150℃以上）で酸化して、前記金属ジルコニウム膜を前記酸化ジルコニウム膜に変換する工程を実施することによって製造することもできる。後者の場合には酸化反応によって酸化ジルコニウム膜が形成されるので、ピンホールの少ない緻密な膜を得ることができると共に、製造工程において前記の結晶層転移による体積膨張に加えて、金属ジルコニウムから酸化ジルコニウムへの体積膨張を利用することもできる。

【0054】こうして得られた本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドは、貫通孔を有する単結晶珪素基板；その珪素基板の貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板表面に直接接触するか又はその珪素基板表面の二酸化珪素層に直接接触する酸化ジルコニウム膜（好ましい膜厚＝0.1～2μm）；その酸化ジルコニウム膜上の下部電極（好ましい膜厚＝1000～10000オングストローム）；場合により、前記酸化ジルコニウム膜と前記下部電極との間の密着層（好ましい膜厚＝0～10000オングストローム）；前記下部電極上の圧電体膜（好ましい膜厚＝0.5～5μm）；その圧電体膜上の上部電極（好ましい膜厚＝500～5000オングストローム）；場合により、前記圧電体膜と前記上部電極との間の密着層（好ましい膜厚＝0～3000オングストローム）からなり、前記酸化ジルコニウム膜の結晶構造が常温で単斜晶系である。前記の比較的厚い単斜晶系酸化ジルコニウム膜は、振動板として作用する。

【0055】また、本発明による前記インクジェット記録用プリンタヘッドにおいては、前記下部電極の厚みより、前記単斜晶系酸化ジルコニウム膜の厚みの方が厚いことが好ましい。すなわち、両者の厚みの比（単斜晶系

酸化ジルコニウム膜の厚み／下部電極の厚み）が1以上（特には1～10）であると、前記と同様の理由により、インク室形成前の単結晶珪素基板の残留応力、振動板の製造歩留まり、及びヘッド駆動の耐久性が向上する。

【0056】更に、本発明による前記インクジェット記録用プリンタヘッドにおいては、前記単斜晶系酸化ジルコニウム膜を構成する酸化ジルコニウムの平均結晶粒径が500～3000オングストロームであることが好ましい。平均結晶粒径が前記の範囲内にあると、ヘッド駆動の耐久性が向上する。なお、平均結晶粒径は、熱処理温度、熱処理時間、及び／又は熱処理時の雰囲気ガス等を変化させることにより適宜調整することができる。

【0057】次に、本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの製造において、単結晶珪素基板と下部電極との間に設けた金属ジルコニウム膜のジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張を利用する方法について、添付図面に添って説明する。

【0058】図3は、本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの一実施態様を模式的に示し、図3

(a)は本発明のインクジェット記録用プリンタヘッドの概略斜視図であり、図3(b)は、図3(a)のA-A'線断面拡大図である。

【0059】図3に示す本発明のインクジェット記録用プリンタヘッドも、複数個のインク室102を有する単結晶珪素基板101；その単結晶珪素基板101上に形成された二酸化珪素膜201；前記インク室102の底面を形成して二酸化珪素膜201上に形成された酸化ジルコニウム膜103；前記酸化ジルコニウム膜103の上に形成された下部電極104と、前記下部電極104の上に形成された圧電体膜105と、前記圧電体膜105の上に形成された上部電極106とからなる圧電体素子；及びノズル108を形成するノズル板107を接合して構成されている。インク室102とノズル108は、同一のピッチで配置されている。

【0060】このインクジェット記録用プリンタヘッドの動作を簡単に説明すると、下部電極104と上部電極106の間に電圧を印加し、下部電極104と圧電体膜105と上部電極106とよりなる圧電体素子、及び酸化ジルコニウム膜103を変形させることにより、インク室102の体積を減少させ、インク室102内に充填しているインクを、ノズル108より噴射させることができる。

【0061】図4は、ジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張を利用して、本発明のインクジェット記録用プリンタヘッドを製造する代表的な方法を、単結晶珪素基板101に圧電体素子及びインク室102を形成するまでの製造工程として、工程順〔(a)～(c)〕に示す断面図である。なお、この断面図において、紙面に垂直な方向がインク室の奥行き方向とな

る。はじめに、前記の方法と同様に、面方位(110)を有する単結晶珪素基板101を1000~1200℃で湿式熱酸化するか又はCVDによって、基板101の両面に二酸化珪素膜201、202を形成する。二酸化珪素膜201、202の厚みは、特に限定されないが、前記と同様に好ましくは4000~10000オングストロームである。単結晶珪素基板101を酸化せずに、単結晶珪素基板101上に直接、後記の金属ジルコニウム膜103を形成するか、あるいは一度形成した二酸化珪素膜201をエッチングなどで除去してから、後記の酸化ジルコニウム膜103を単結晶珪素基板101上に直接、形成することもできる。そして、通常のフォトリソ工程により二酸化珪素膜201、202両面にフォトレジストを形成し、二酸化珪素膜202上のフォトレジストに所望のパターンを形成する。

【0062】得られた基板を、エッチング液(例えば、弗酸と弗化アンモニウムを含む水溶液)に浸漬し、二酸化珪素膜202をパターンエッチングし、開口部203を形成する。この時、開口部203の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を単結晶珪素基板101の

【0063】

【外3】

<112>又は<112>

【0064】方向となるように配置する。

【0065】得られた基板を、80~90℃の剥離液(例えば、硫酸)に浸漬してフォトレジストを剥離した後、二酸化珪素膜201側に、金属ジルコニウム膜103を、薄膜形成法、特に直流スパッタ法により形成する。金属ジルコニウム膜の膜厚は、金属ジルコニウムから酸化ジルコニウムへ変換することによる体積膨張が本発明の目的に適っている限り限定されるものではない。特に、圧電体膜形成前に金属ジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化工程を実施する場合には、前記の膜厚は限定されない。一方、圧電体前駆体から圧電体への変換工程を実施するまでは、金属ジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化工程を実施しない場合には、金属ジルコニウム膜の膜厚は、約50~約300オングストロームであることが好ましい。以下、後者の場合に沿って本発明方法を説明する。

【0066】金属ジルコニウム膜103の形成後に、下部電極104を、薄膜形成法、特に直流スパッタ法により形成する。下部電極の膜厚は、特に限定されるものではないが、0.2~2μmであることが好ましい。

【0067】図4には示さないが、場合により、金属ジルコニウム膜からの酸化により形成される酸化ジルコニウム膜103と下部電極104との密着性を向上するために、金属ジルコニウム膜103と下部電極104の間に、薄膜形成法により、前記と同様の密着層用金属膜を挿入することができる。

【0068】次に、下部電極104の上に、圧電体前駆

体膜を積層する。この前駆体膜は、前記と同様に、薄膜形成法によって成膜し、使用した薄膜形成法に応じて、結晶化温度や処理時間を適宜調整して加熱処理を実施し、前駆体膜から圧電体膜105に変換することができる。

【0069】一方、この熱処理において、金属ジルコニウム膜103は、酸化されて酸化ジルコニウム膜103になり、その膜厚もほぼ倍増する。金属ジルコニウム膜103を存在させないで前記と同様の熱処理を実施すると、この熱処理中に下部電極104が二酸化珪素膜201より剥離する。また、金属ジルコニウム膜103の変わりに、例えば金属チタン膜を用いて前記と同様の熱処理を実施すると、圧電体としてPZTを用いた場合には、PZTから拡散した鉛により、二酸化珪素膜201が溶融し、やはり下部電極の一部領域に剥離が生じる。従って、酸化ジルコニウム膜103は、下部電極104と二酸化珪素膜201との密着層として作用すると共に、鉛拡散防止膜としても作用している。なお、金属ジルコニウム膜103と下部電極104との間に、密着層用金属膜を挿入してある場合には、前記の熱処理において、前記密着層用金属膜も酸化される。

【0070】次に、圧電体膜105上に、薄膜形成法によって上部電極106を形成する。上部電極106の膜厚は、特に限定されるものではないが、500~5000オングストロームであることが好ましい。

【0071】図4には示さないが、場合により、圧電体膜105と上部電極106の密着性を向上するために、圧電体膜105と上部電極106の間に、密着層用金属膜を挿入することができる。この密着層用金属膜は、特に酸化する必要はない。

【0072】次に、通常のフォトリソ工程と、例えば、不活性ガス(例えば、アルゴンガス)を用いた、イオンミリング法を用いることにより、順次、上部電極106、圧電体膜105、及び下部電極膜104を所望の形状に加工し、図4(b)に示す断面形状の積層体を得ることができる。また、エッチング液を用いたパターンエッチングによっても同様の積層体を得ることができる。

【0073】その後、図4(c)に示すように、圧電体膜105の保護膜204として、例えば、ポリイミド形成用の感光性モノマー層を厚み0.3~5μmに形成し、上部電極106上の保護膜を現像により取り除いた後、300~450℃で熱処理を行いポリイミド層とする。

【0074】その後の操作及び条件などは、前記の結晶相転移による体積膨張を利用する方法において記載した操作及び条件と同様であり、保護膜204を形成した圧電体素子側の面を治具により保護し、水酸化カリウム水溶液に浸漬し、二酸化珪素膜202の開口部203から単結晶珪素基板101の異方性エッチングを行い、インク室102を形成する。引き続き、単結晶珪素基板10

1を前記治具に固定したまま、二酸化珪素膜202、201の露出部を異方性エッチング液でエッチング除去する。

【0075】金属ジルコニウム膜の熱酸化により形成した酸化ジルコニウム膜103は、緻密であるため、インク室102形成時の二酸化珪素膜201のエッチング停止層として優れている。

【0076】金属ジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張を利用する前記の方法において、下部電極、圧電体、上部電極、及び密着層の形成に使用する材料は、それぞれ、前記の結晶相転移による体積膨張を利用する方法において使用する材料と、同じものであることができる。

【0077】金属ジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張を利用する前記の方法により、熱処理に伴う単結晶珪素基板の体積変化と下部電極及び圧電体膜の体積変化との差異に基づいて前記単結晶珪素基板に負荷される応力を軽減することができる理由は以下のとおりである。すなわち、下部電極及び圧電体膜を担持する単結晶珪素基板に対して加熱処理を実施すると、単結晶珪素基板と、下部電極及び圧電体膜では熱膨張係数が異なるので、体積の膨張及び収縮の程度が異なり、例えば高温状態から低温状態へ冷却される際に、単結晶珪素基板と下部電極及び圧電体膜とは相互に強い応力を受け、下部電極などには体積収縮により割れが発生してしまう。

【0078】しかし、本発明方法においては、単結晶珪素基板と下部電極との間に金属ジルコニウム膜を設け、前記の加熱処理の際に、同時に金属ジルコニウムを酸化ジルコニウムへ酸化して体積を膨張させるので、単結晶珪素基板と下部電極及び圧電体膜との体積変化によって生じる応力を相殺することができる。しかも、酸化の結果として製品中に形成される酸化ジルコニウム膜は、薄膜形成法によって直接に形成された酸化ジルコニウム膜と比較すると、緻密性が高いので、単結晶珪素基板又は二酸化珪素膜のエッチング停止層としても、一層優れている。

【0079】圧電体前駆体膜から圧電体膜への変換工程と、金属ジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化工程とを同時に実施する本発明方法によって得られた本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドは、貫通孔を有する単結晶珪素基板；その珪素基板の貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板表面に直接接触するか又はその珪素基板表面の二酸化珪素層に直接接触する酸化ジルコニウム膜；その酸化ジルコニウム膜上の下部電極；場合により、前記酸化ジルコニウム膜と前記下部電極との間の密着層；前記下部電極上の圧電体膜；その圧電体膜上の上部電極；場合により、前記圧電体膜と前記上部電極との間の密着層からなり、前記酸化ジルコニウム膜の膜厚が、100～600オングストローム、好ま

しくは150～450オングストロームの範囲内にある。酸化ジルコニウム膜の膜厚が100オングストローム未満になると、下部電極と酸化ジルコニウム膜との密着力が低下する。膜厚が600オングストロームを越えると、酸化時の体積膨張に耐えられなくなり、下部電極の剥離が多くなる。150～450オングストロームの範囲内になると、下部電極の剥離が起きる確率が大幅に減少する。なお、この場合、酸化ジルコニウム膜が、安定化されていない酸化ジルコニウムから構成されている必要はない。

【0080】下部電極の膜厚は、振動板として作用することのできる膜厚である限り、特に限定されるものではないが、好ましくは0.2～2μmである。圧電体膜の膜厚も、その機能を発揮することができる限り、特に限定されるものではないが、好ましくは0.5～5μmである。上部電極の膜厚は、特に限定されるものではないが、好ましくは500～5000オングストロームである。

【0081】以上のとおり、本発明の技術をインクジェット記録用プリンタヘッドに利用する場合に関して説明したが、本発明の技術は、一般にアクチュエータに利用することもできる。従って、本発明は、貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その珪素基板の貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板表面に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むアクチュエータにも関する。本発明によるアクチュエータは、インクジェット記録用プリンタヘッドの他に、例えば、マイクロホン、発音体（例えば、スピーカー）、各種の振動子若しくは発振子、又はセンサーなどに用いることができる。

【0082】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0083】＜実施例1＞図2に示す方法で本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドを製造した。インク室102の配列方向の長さ〔図2の紙面の左右方向〕を100μm、その奥行き方向〔図2の紙面と垂直の方向〕の長さを4mmとし、圧電体膜の配列方向〔図2の紙面の左右方向〕の長さは80μmとし、インク室上に形成した。インク室の配列方向のピッチは141μmとし、解像度を80dpi（ドット・パー・インチ）とした。

【0084】次に、図2の（a）～（c）に沿って、製造工程を具体的に説明する。

【0085】面方位（110）を有する単結晶珪素基板101を1200℃で湿式熱酸化し、基板101の両面に厚み8000オングストロームの二酸化珪素膜20

1, 202を同時に形成した。そして、二酸化珪素膜202にフォトレジストを形成し、開口部を設け、二酸化珪素膜202を、弗酸と弗化アンモニウムとを含む水溶液でパターンニングし、開口部203を形成した。この時、開口部203の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を単結晶珪素基板101の

【0086】

【外4】

<112>

【0087】方向とした。フォトレジストを剥離した後、二酸化珪素膜201側に、膜厚1μmの酸化ジルコニウム膜103を酸化ジルコニウムの焼結体スパッタリングターゲットを用いて、高周波スパッタリング法により形成した。その後、空气中で1100℃にて1時間の熱処理を実施した。この時、酸化ジルコニウム膜付きの基板の反りを測り、残留応力を計算したところ、単結晶珪素基板101は、酸化ジルコニウム膜103から $2 \times 10^{-4} \text{ N/m}^2$ と小さい引張応力を受けていた。ここで、酸化ジルコニウム膜103は、室温での結晶構造を単斜晶系とするために酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化イットリウム、又は酸化セリウム等の不純物を1モル%以上固溶していない、いわゆる非安定化ジルコニアとした。

【0088】次に、酸化ジルコニウム膜103上に、下部電極104及び圧電体膜105を積層し、図2(a)に示す断面形状を有する積層体を得た。

【0089】実際には、酸化ジルコニウム膜103と下部電極104の間に、密着層としてチタン膜を50オングストロームの膜厚で形成した。密着層用チタンと下部電極104としての白金は、直流スパッタリング法により、2層を連続して形成し、膜厚は、それぞれ50オングストローム、及び2000オングストロームとした。更に、圧電体膜105は、膜厚2μmの3成分系PZT〔 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 〕とし、その製法には、PZTの焼結体スパッタリングターゲットを使った、高周波スパッタ法を用いた。基板加熱を行わずに高周波スパッタリング成膜を行い、アモルファスのPZT前駆体膜を成膜し、その後、酸素雰囲気中で650℃にて1分間及び900℃にて1分間の急速熱処理により、結晶化して、圧電性を示すPZT膜に変換した。

【0090】続いて、圧電体膜105をホウ弗酸水溶液で、そして下部電極104を王水水溶液でそれぞれパターンエッチングした後、スパッタリング法により、チタン膜(厚み=50オングストローム)及び上部電極106としての金膜(厚み=2000オングストローム)を、この順に形成し、ヨウ素とヨウ化カリウムとの水溶液でパターンエッチングを行い、図2(b)に示す断面形状とした。

【0091】その後、図2(c)に示すように、圧電体

膜105の保護膜204として、感光性モノマー層を厚み2μmで形成し、上部電極106上の保護膜を現像により取り除いた後、400℃で熱処理を行ってポリイミド層を形成した。次に、保護膜204を形成した圧電体素子側の面をポリプロピレン製円筒状治具(WO93/22140号公報の図3に記載の治具)により保護し、80℃の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、二酸化珪素膜202の開口部203から単結晶珪素基板101の異方性エッチングを行い、インク室102を形成した。この時、単結晶珪素基板101の面方位が(110)であり、更に開口部203の奥行き方向が

【0092】

【外5】

<112>

【0093】方向であるから、インク室102の奥行き方向の辺を形成する側壁の面を(111)面とすることができ、単結晶珪素基板101の厚み250μmの深さの溝をサイドエッチング1μm程度に抑えることができた。

【0094】続いて、単結晶珪素基板101を前記治具に固定したまま、二酸化珪素膜202、201の露出部を、弗酸と弗化アンモニウムとの水溶液でエッチングして除去した。この時、酸化ジルコニウム膜103の振動板の割れに対する製造歩留まりは98%と良好であった。

【0095】酸化ジルコニウム膜103は、インク室102形成時の二酸化珪素膜201のエッチング停止層として優れており、酸化ジルコニウム膜103がない場合に比べて、格段に本エッチング工程の製造歩留まりを向上することができた。更に、非安定化の酸化ジルコニウムは、酸化マグネシウムや酸化イットリウムによって安定化された酸化ジルコニウムより、ヤング率が高くなり、インクの噴射特性も向上した。

【0096】前記実施例では、酸化ジルコニウム膜に、結晶構造が単斜晶系の非安定化ジルコニア膜を用いたが、酸化ジルコニウム膜中に酸化イットリウムを5モル%固溶した半安定化ジルコニア膜を用いて前記方法と同様に製造した場合には、単結晶珪素基板101に、インク室102を形成したときに、薄肉部(酸化ジルコニウム膜と、下部電極で構成される部分)に割れが多発し、製造歩留まりが30%と極めて悪かった。また、前記半安定化ジルコニア膜は、X線回折法により結晶構造が単斜晶系と立方晶系の混在であることが判った。

【0097】<実施例2>下部電極104の厚みと酸化ジルコニウム膜103の厚みとの比(酸化ジルコニウム膜の厚み/下部電極の厚み)を種々に変化させること以外は、前記実施例1と同様の操作を繰り返して各種のインクジェット記録用プリンタヘッドを調製し、インク室形成前の単結晶珪素基板の残留応力、振動板の製造歩留まり、及びヘッド駆動の耐久性試験を行った。具体的に

は、下部電極の厚みを2000オングストロームに固定し、酸化ジルコニウム膜の膜厚だけを変化させた。残留応力は、インク室形成前の単結晶珪素基板の反り測定から計算により求めた。振動板の製造歩留まりは、振動板の割れの有無によって判定し、良品/全数の比率(%)で示した。耐久性試験は、圧電体素子に、パルス幅1ミリ秒で、電圧30Vのパルス電圧を $1 \times 10^5$ 回印加し、その前後での歩留まりで評価した。歩留まりは、下\*

厚みの比(*)	残留応力 $\times 10^{-8}$ (N/m <sup>2</sup> )	振動板 歩留まり	耐久性 歩留まり	判定
0.3	-10	7%	3%	×
0.5	-8	30%	25%	×
1.1	-2	85%	80%	○
1.8	+1	90%	85%	○
3.0	+2	95%	97%	○

(\*: 酸化ジルコニウム膜の厚み/下部電極の厚み)

【0100】表1に示すように、残留応力と、振動板製造歩留まりと、耐久性歩留まりとは、相関関係が存在した。すなわち、厚みの比(酸化ジルコニウム厚み/下部電極厚み)が1以上であると、耐久性歩留まりが、概ね良好であった。この時、単結晶珪素基板にかかる残留応力は、弱い圧縮応力から引張応力の範囲内であった。

【0101】<実施例3>酸化ジルコニウム膜を構成する酸化ジルコニウムの平均結晶粒径を種々に変化させること以外は、前記実施例1と同様の操作を繰り返して各種のインクジェット記録用プリンタヘッドを調製し、実施例2と同様のヘッド駆動の耐久性試験評価を行った。その結果を表2に示す。結晶粒径は、熱処理温度、熱処理時間、及び/又は熱処理時の雰囲気ガス等を適宜調整して変化させた。

【0102】

【表2】

酸化ジルコニウムの 平均結晶粒径(*)	耐久性歩留まり	判定
200	2%	×
400	30%	×
500	68%	○
1000	97%	○
3000	70%	○
5000	25%	×

(\*: 単位=オングストローム)

\* 部電極及び酸化ジルコニウム部の割れの有無によって判定し、良品/全数の比率(%)で示した。

【0098】結果を判定結果と共に表1に示す。表1において、残留応力の正負の記号は、圧縮応力を-符号、引張応力を+符号にて示す。

【0099】

【表1】

【0103】表2に示すように、酸化ジルコニウム膜の平均結晶粒径が500~3000オングストロームの場合に、耐久性歩留まりが良好であった。

【0104】<実施例4>酸化ジルコニウム膜形成後の熱処理温度を種々に変化させること以外は、前記実施例1と同様の操作を繰り返して各種のインクジェット記録用プリンタヘッドを調製し、実施例2と同様のヘッド駆動の耐久性試験評価を行った。その結果を表3に示す。

【0105】

【表3】

酸化ジルコニウム成膜後の 熱処理温度	耐久性歩留まり	判定
900℃	7%	×
1000℃	32%	×
1050℃	85%	○
1100℃	91%	○
1150℃	95%	◎
1200℃	95%	◎

【0106】熱処理温度1050℃以上で、耐久性歩留まりが比較的良好であり、1150℃以上で格段に良好になった。

【0107】<実施例5>本実施例では、実施例1での酸化ジルコニウム膜の形成方法を以下の形成方法に変更した。

【0108】二酸化珪素膜201上に、金属ジルコニウ

ムをスパッタリングターゲットとした直流スパッタ法により、ジルコニウム膜を5000オングストローム程度の厚みで成膜した。

【0109】次に、拡散炉中で、純酸素を流しながら所定の温度で1時間、酸化熱処理を行い、膜厚1 $\mu$ mの酸化ジルコニウム膜104を得た。酸化熱処理温度を種々に変更して、インクジェット記録用プリンタヘッドを作成し、実施例2と同様の耐久性試験を行った。その結果を表4に示す。

【0110】

【表4】

金属ジルコニウムの 酸化温度	耐久性歩留まり	判定
900℃	3%	×
1000℃	25%	×
1050℃	80%	○
1100℃	82%	○
1150℃	91%	◎
1200℃	92%	◎

【0111】ジルコニウムの酸化は300℃程度で始まり、表4に示す酸化温度で酸化した膜は、全て、単斜晶系の酸化ジルコニウム膜であった。

【0112】表4から明らかなように、金属ジルコニウムの酸化温度は、1050℃以上であることが比較的望ましく、1150℃以上であると、格段に優れた結果が得られた。

【0113】また、熱酸化で、酸化ジルコニウム膜を形成した場合には、実施例1で述べた酸化ジルコニウムの製法に比較して、より緻密な膜が得られるので、インク室形成時の良好なエッチング停止層となると共に、ヤング率が大きくなりインクの噴射特性も向上した。

【0114】＜実施例6＞図3に示すような本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドを製造した。インク室102の配列方向の長さ〔図3（b）の紙面の左右方向〕を100 $\mu$ m、その奥行き方向〔図3（b）の紙面と垂直の方向〕の長さを4mmとし、圧電体膜の配列方向〔図3（b）の紙面の左右方向〕の長さは80 $\mu$ mとし、インク室上に形成した。インク室の配列方向のピッチは141 $\mu$ mとし、解像度を80dpi（ドット・パー・インチ）とした。

【0115】次に、図4に沿って、製造工程を具体的に説明する。なお、図4の断面図において、紙面に垂直な方向がインク室の奥行き方向となる。

【0116】厚み220 $\mu$ mの面方位（110）を有する単結晶珪素基板101を1100℃で湿式熱酸化し、基板101の両面に厚み0.8 $\mu$ mの二酸化珪素膜20

1、202を同時に形成した。

【0117】そして、通常的光リソ工程により二酸化珪素膜201、202両面にフォトリソを形成し、二酸化珪素膜202上のフォトリソに所望のパターンを形成した。

【0118】この基板を、弗酸と弗化アンモニウムとの水溶液に浸漬し、二酸化珪素膜202をパターンエッチングし、開口部203を形成した。この時、開口部203の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を単結晶珪素基板101の

【0119】

【外6】

<112>

【0120】方向とした。

【0121】この基板を80℃の硫酸に浸し、フォトリソを剥離した後、二酸化珪素膜201側に、膜厚200オングストロームの金属ジルコニウム膜103を直流スパッタ法により形成した。次に、下部電極104として、膜厚0.8 $\mu$ mの白金層を、直流スパッタ法により形成した。更に、圧電体膜105は、膜厚2 $\mu$ mの3成分系PZT〔PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>〕とし、その製法には、PZTの焼結体スパッタリングターゲットを使った、高周波スパッタ法を用いた。基板加熱を行わずに高周波スパッタリング成膜を行い、アモルファスのPZT前駆体膜を成膜し、その後、酸素雰囲気中で750℃にて1時間の熱処理により、結晶化して、圧電性を示すPZT膜に変換した。同時に、この熱処理において、金属ジルコニウム膜103は、酸化されて酸化ジルコニウム膜になり、その膜厚も400オングストロームに倍増した。続いて、圧電体膜105上に、上部電極106として、膜厚0.1 $\mu$ mの金膜を直流スパッタ法にて形成した。

【0122】次に、通常的光リソ工程と、アルゴンガスをを用いたイオンミリング法を用いることにより、順次、上部電極106、圧電体膜105、及び下部電極膜104を所望の形状に加工し、図4（b）に示す断面形状とした。

【0123】その後、図4（c）に示すように、圧電体膜105の保護膜204として感光性モノマー層を厚み2 $\mu$ mに形成し、上部電極106上の保護膜を現像により取り除いた後、400℃で熱処理を行ってポリイミド層を形成した。次に、保護膜204を形成した圧電体素子側の面を、前記実施例1で用いた治具により保護し、80℃の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、二酸化珪素膜202の開口部203から単結晶珪素基板101の異方性エッチングを行い、インク室102を形成した。この時、単結晶珪素基板101の面方位が（110）であり、更に開口部203の奥行き方向が

【0124】

【外7】

25  
 $\langle 1\bar{1}2 \rangle$

【0125】方向であるから、インク室102の奥行き方向の辺を形成する側壁の面を(111)面とすることができ、単結晶珪素基板101の厚み220 $\mu$ mの深さの溝をサイドエッチング0.8 $\mu$ m程度に抑えることができた。

【0126】続いて、単結晶珪素基板101を前記治具に固定したまま、二酸化珪素膜202、201の露出部を、弗酸と弗化アンモニウムとの水溶液でエッチング除去した。

【0127】こうして、珪素基板と酸化ジルコニウム膜、及び酸化ジルコニウム膜と下部電極との密着性が各々良好で、膜剥がれの無いインクジェット記録ヘッドを製造することができた。また、このヘッドを実施例2と同様の耐久性試験にかけたところ、80%以上の高歩留まりが得られた。

【0128】＜実施例7＞本実施例では、図5に示すように、二酸化珪素層を介することなく、単結晶珪素基板101上に直接金属ジルコニウム膜103を形成した。

【0129】図6(a)、(b)、(c)に沿って製造工程を具体的に説明する。

【0130】図6(a)に示すように、単結晶珪素基板101の両面に実施例6と同様にして、二酸化珪素膜201、202を形成した後、二酸化珪素膜202の面のみ通常のフォトリソ工程にて、フォトレジスト401をパターン形成した。次に、前記フォトレジストのパターンが形成された基板を、弗酸と弗化アンモニウムとの水溶液中に浸すことにより、二酸化珪素膜201を全面エッチング除去すると同時に、二酸化珪素膜202をパ\*

\*ターンエッチングした。

【0131】その後、図6(b)に示すように、80℃の硫酸にて、フォトレジスト401を剥離した。次に、実施例6と同様にして、図6(c)に示すよう、酸化ジルコニウム膜103、下部電極104、圧電体膜105、及び上部電極106を順次形成した。

【0132】最後に、実施例6と同様にして、インク室102と保護膜204を形成して、図5に示す構造体を得ることができた。

10 【0133】こうして、珪素基板と酸化ジルコニウム膜、及び酸化ジルコニウム膜と下部電極との密着性が各々良好で、膜剥がれの無いインクジェット記録ヘッドを製造することができた。また、このヘッドを実施例2と同様の耐久性試験にかけたところ、80%以上の高歩留まりが得られた。

【0134】＜実施例8＞金属ジルコニウムの膜厚を種々に変化させること以外は、前記実施例6と同様の操作を繰り返して素子を製造し、それらの素子の歩留りを評価した。

【0135】下部電極、及び圧電体膜としては、それぞれ膜厚が0.8 $\mu$ mの白金層、及び膜厚が1.5 $\mu$ mの3成分系PZT(実施例6で使用了もの)を用いた。得られた素子の良否の判断は、PZT結晶化熱処理後の下部電極の密着性で評価し、下部電極に、剥離又は浮きの観察されるチップを不良とした。歩留り50%を境に○×で判定した。表5に結果を示す。

【0136】

【表5】

金属ジルコニウム膜の 厚み(*)	酸化ジルコニウム膜の 厚み(*)	歩留まり (%)	判定
0	0	0	×
25	50	4	×
50	100	63	○
100	200	80	○
200	400	85	○
300	600	56	○
400	800	27	×
500	1000	0	×

(\*:単位=オングストローム)

【0137】金属ジルコニウム膜は、熱処理により、全てのサンプルで膜厚が倍になった。前記実験結果より、酸化ジルコニウム膜の好適な膜厚の範囲は、100～600オングストロームであることが分かる。

【0138】下部電極の厚みを0.2～2 $\mu$ mとし、P

ZT圧電体膜の厚みを0.5～5 $\mu$ mとして、前記と同様の試験を実施したところ、好適な酸化ジルコニウムの厚みの範囲は、同様に100～600オングストロームであった。

【0139】膜厚200オングストロームの金属ジルコ

ニウムをあらかじめ熱酸化し、その後、下部電極、及びPZT膜を順次形成し、続いてPZTの結晶化熱処理を行った場合には、下部電極と酸化ジルコニウムの密着性が極めて悪く、下部電極が酸化ジルコニウム膜から全面剥離してしまった。

【0140】前記実施例では、二酸化珪素膜が存在する構造体を使用した。前記実施例7に示した二酸化珪素膜が存在しない構造体に対して同様の試験を実施したところ、酸化ジルコニウム膜の好適な膜厚の範囲は、100～600オングストロームであった。

【0141】＜実施例9＞金属ジルコニウム膜と下部電極の間に更に密着層を追加すること以外は、前記実施例8と同様の操作を繰り返して素子を製造した。

【0142】密着層用金属として、チタン、タンタル、アルミニウム、又は錫を用いた場合には、密着力が向上し、歩留りが1～5ポイント向上した。

【0143】これらの密着層をX線回折によって分析したところ、全て酸化物となっていた。特にタンタルの場合には、PZTから拡散した鉛と一部分が反応し、酸化タンタルと酸化タンタル鉛との合金となっていた。

【0144】また、イリジウムを密着層用金属として用いた場合には、下部電極と同じ白金族に属することが原因であると想像されるが、特に密着力が高くなり、歩留りは7～10ポイント向上した。

【0145】前記の実施例6～9においては、PZTの結晶化熱処理温度を750℃として試験を実施したが、使用するPZTの組成に応じて、高い圧電特性を得るための最適熱処理温度は、変化する。650～850℃の範囲で、熱処理温度を種々に変化させて試験を実施したところ、前記の好適膜厚範囲の酸化ジルコニウム膜を用いた場合には、下部電極の密着性には、問題はなかった。

【0146】

【発明の効果】本発明によれば、インクジェット記録用プリンタヘッドを製造する際に、単結晶珪素基板と下部電極との間に、単斜晶系の酸化ジルコニウム膜又は金属ジルコニウム膜を設けることにより、前記製造工程での熱処理による温度変化に伴う単結晶珪素基板と下部電極及び圧電体膜などの体積変化の差異によって前記単結晶珪素基板に負荷される応力を、前記単斜晶系酸化ジルコ

\*ニウム膜の結晶相転移による体積膨張、又はジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張によって低減することができる。従って、本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドでは、単斜晶系酸化ジルコニウム膜からなる振動板の割れが無く、耐久性の優れたインクジェット記録用プリンタヘッドを提供することができる。また、高い圧電特性を有する圧電体薄膜素子を一体的に形成することができるため、高密度で、インク噴射特性の優れたインクジェット記録用プリンタヘッドを安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの一実施態様の概略斜視図(a)と、そのA-A'線断面拡大図である。

【図2】本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの一実施態様の製造工程を示す断面図である。

【図3】本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの別の実施態様の概略斜視図(a)と、そのA-A'線断面拡大図である。

【図4】図3に示す本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの製造工程を示す断面図である。

【図5】本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの更に別の実施態様の主要部の断面図である。

【図6】図5に示す本発明によるインクジェット記録用プリンタヘッドの主要部の製造工程を示す断面図である。

【符号の説明】

101・・・単結晶珪素基板

102・・・インク室

103・・・酸化ジルコニウム膜又は金属ジルコニウム膜

104・・・下部電極

105・・・圧電体膜

106・・・上部電極

107・・・ノズル板

108・・・ノズル

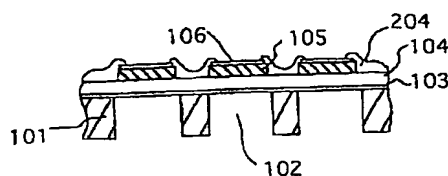
201, 202・・・二酸化珪素膜

203・・・開口部

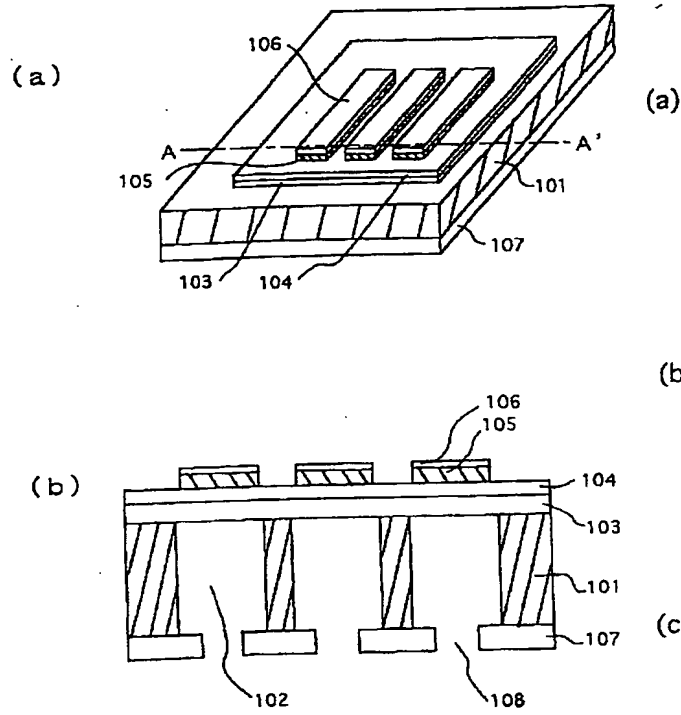
204・・・保護膜

401・・・フォトレジスト

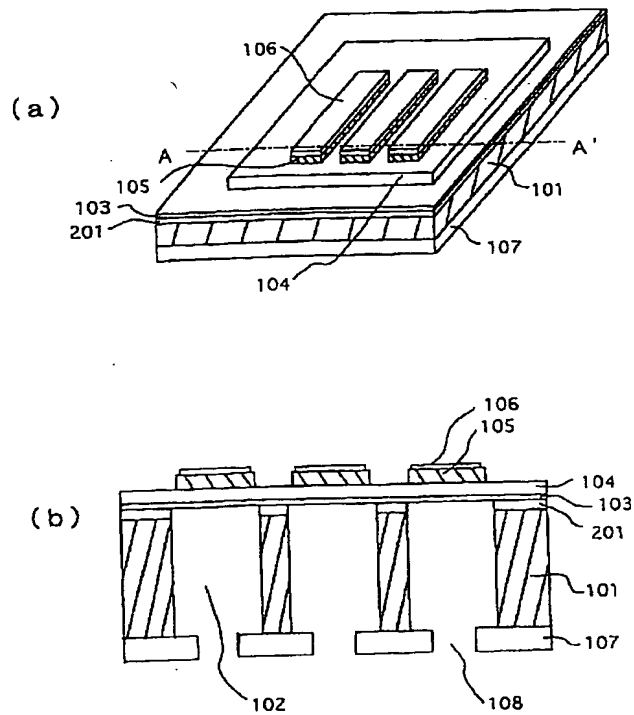
【図5】



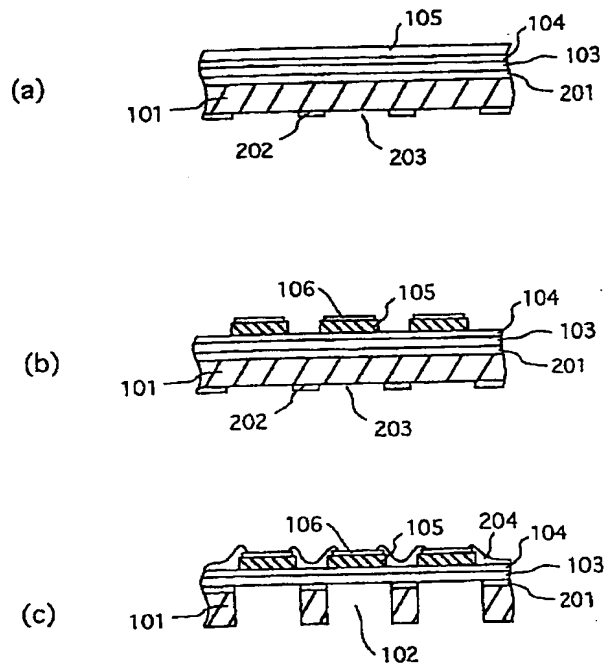
【図 1】



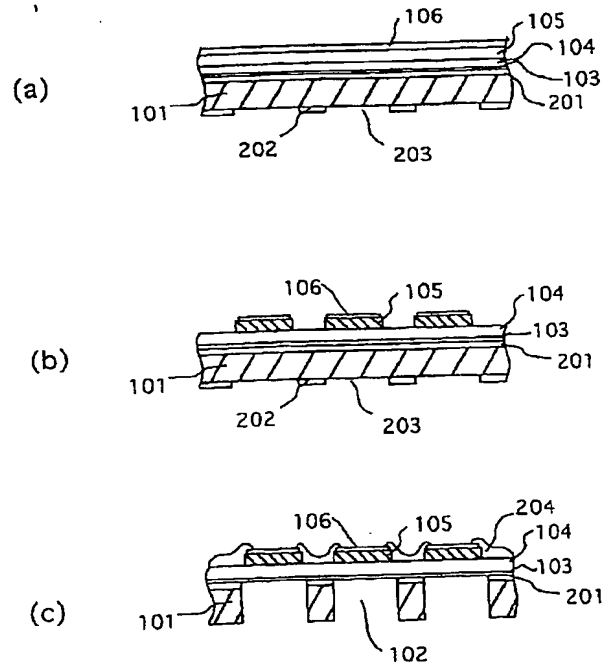
【図 3】



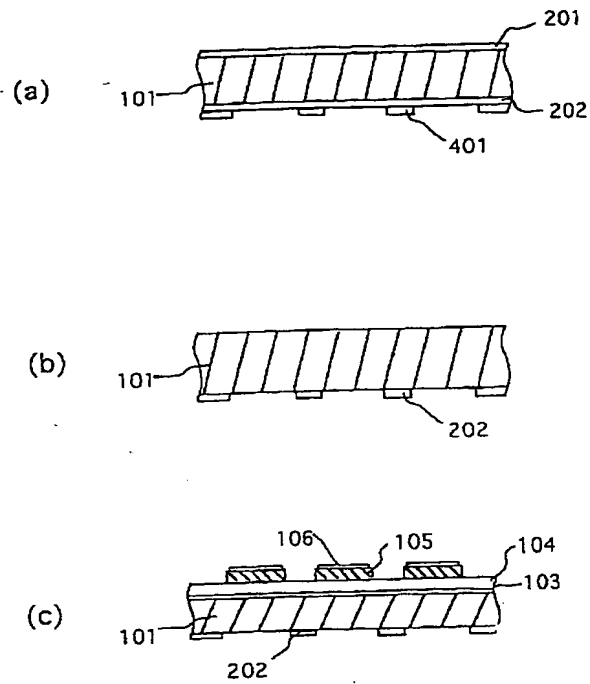
【図 2】



【図 4】



【図6】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 2 部門第 4 区分  
 【発行日】平成 13 年 12 月 18 日 (2001. 12. 18)

【公開番号】特開平 9-254386  
 【公開日】平成 9 年 9 月 30 日 (1997. 9. 30)  
 【年通号数】公開特許公報 9-2544  
 【出願番号】特願平 8-81751  
 【国際特許分類第 7 版】

B41J 2/045  
 2/055  
 2/16

【F I】

B41J 3/04 103 A  
 103 H

【手続補正書】

【提出日】平成 13 年 7 月 5 日 (2001. 7. 5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その珪素基板の貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板表面に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 2】前記酸化ジルコニウム膜の結晶構造が常温で単斜晶系である請求項 1 に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 3】前記下部電極の厚みより、前記酸化ジルコニウム膜の厚みの方が厚い請求項 2 に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 4】前記酸化ジルコニウム膜の平均結晶粒径が 500~3000 オングストロームである請求項 2 又は 3 に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 5】前記酸化ジルコニウム膜の膜厚が、100~600 オングストロームである請求項 1 に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 6】前記圧電体膜の膜厚が、0.5~5  $\mu\text{m}$  である請求項 5 に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 7】前記圧電体膜が、ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 膜である請求項 1~6 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 8】前記圧電体膜が、第 3 成分を 5 モル%以

上含んだ 3 成分系ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 膜である請求項 7 に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 9】前記下部電極が、白金又はパラジウムのいずれかを主成分とする材料からなる請求項 1~8 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 10】前記酸化ジルコニウム膜と前記下部電極との間に密着層を更に含む請求項 1~9 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 11】前記密着層が酸化金属よりなる請求項 10 に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 12】前記酸化金属が、酸化チタン、酸化タantal、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化鉛タantal、若しくは酸化イリジウム、又はそれらの混合物である請求項 11 に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 13】前記下部電極、前記圧電体膜、及び前記上部電極が、薄膜形成法により形成されている請求項 1~12 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用プリンタヘッド。

【請求項 14】貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、製造工程における高温から常温への温度変化に伴う単結晶珪素基板の体積変化と下部電極及び圧電体膜の体積変化との差異によって前記単結晶珪素基板に負荷される応力を、前記酸化ジルコニウム膜の結晶相転移による体積膨張、又はジルコニウムから酸化ジルコニウムへの酸化による体積膨張によ

って低減することを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。

【請求項15】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する単斜晶系の酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、前記酸化ジルコニウム膜の形成後に、その酸化ジルコニウム膜の結晶構造が単斜晶系から正方晶系に転移する温度よりも高い温度で熱処理する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。

【請求項16】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する単斜晶系の酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、金属ジルコニウム膜を成膜する工程と、酸素を含む雰囲気中にて、前記酸化ジルコニウム膜の結晶構造が単斜晶系から正方晶系に転移する温度よりも高い温度で熱処理して前記金属ジルコニウム膜を前記酸化ジルコニウム膜に変換する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。

【請求項17】 前記の熱処理温度が1050℃以上である請求項15又は16に記載の製造方法。

【請求項18】 前記の熱処理温度が1150℃以上である請求項17に記載の製造方法。

【請求項19】 前記下部電極上に、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体前駆体膜を形成する工程と、酸素を含む雰囲気中にて650℃以上の温度で熱処理して前記ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体前駆体膜をジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体膜に変換する工程を更に含む請求項15～18のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項20】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する膜厚100～600オングストロームの酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上

部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、単結晶珪素基板上に直接、又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接、金属ジルコニウム膜を形成する工程と、その金属ジルコニウム膜上に下部電極を形成する工程と、その下部電極上に薄膜形成法にて、ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体前駆体膜を形成する工程と、そのジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体前駆体膜が形成された基板を、酸素を含む雰囲気中にて熱処理し、前記ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体前駆体を結晶性のジルコン酸チタン酸鉛(PZT)圧電体に変換すると同時に、前記金属ジルコニウム膜を酸化ジルコニウム膜に変換する工程とを含むことを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。

【請求項21】 金属ジルコニウム膜を形成する工程の後で、金属ジルコニウム膜上に密着層用の金属膜を形成する工程を実施し、続いてその金属膜上に下部電極を形成する工程を実施する請求項20に記載の製造方法。

【請求項22】 密着層用の金属膜が、チタン、タンタル、アルミニウム、錫、若しくはイリジウムからなる膜、又はそれらの混合物膜である請求項21に記載の製造方法。

【請求項23】 熱処理温度が650～850℃である請求項20～22のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項24】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その珪素基板の貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板表面に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むアクチュエータ。

【請求項25】 貫通孔を有する単結晶珪素基板と、その貫通孔の一方の開口部を覆うように珪素基板上に直接接触するか又はその珪素基板表面の酸化珪素層上に直接接触する単斜晶系の酸化ジルコニウム膜と、その酸化ジルコニウム膜上の下部電極と、その下部電極上の圧電体膜と、その圧電体膜上の上部電極とを含むインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法であって、金属ジルコニウム膜を成膜する工程と、酸素を含む雰囲気中で熱処理して前記金属ジルコニウム膜を前記酸化ジルコニウム膜に変換する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用プリンタヘッドの製造方法。